JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 82.

LEIPZIG, 1910.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt
des zweiundachtzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(18. Juni 1910.)

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

I. Th. Zincke und W. Weispfenning: Über die Einwirkung von Pyridin auf 1,3,4,6-Dinitrodichlorbenzol 1

II. Th. Zincke: Über die Einwirkung von Pyridin auf 3,5,6-Dinitrochlorbenzoesäure 17

Th. Rotarski: Molekular-mechanische Theorie der anisotropen Flüssigkeiten oder der sogenannten flüssigen Kristalle 24

K. Taipale: Über die Einwirkung des Cyankaliums auf Isobutyraldehyd 38

Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

IX. H. Finger und W. Zeh: Über zwei isomere Benzylglyoxalidone 50

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

102. Ernst Mohr: 4. Mitteilung über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren. Über das Verhalten der Hippursäure, des Hippuramids und des racemischen Acetylalanins gegen wasserabspaltende Mittel von Fr. Stroschein 60

Zweites, drittes und viertes Heft.

(8. Juli 1910.)

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.

K. Auwers und F. Eisenlohr: Spektrochemische Untersuchungen. (Erste Mitteilung.) Über Refraktion und Dispersion von Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern mit einem Paar konjugierter Doppelbindungen 65

W. Naumoff: Über eine Reaktion zwischen organischen Magnesiumverbindungen und Dibromanthracentetrabromid 181

Nic. Teclu: Die Acetylen-Lampe als Unterrichtsmittel . . 183

Nic. Teclu: Über die Abkühlung der Flamme 185

Nic. Teclu: Über das Einschlagen der Heizbrenner-Flamme 189

Fünftes Heft.

(22. Juli 1910.)

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.

L. Vanino und E. Zumbusch: Über die Bologneser Leuchtsteine. (Zweite Mitteilung) 193

C. Willgerodt und Francesco Maffezzoli: Beiträge zur Kenntnis des Anthrachinonorthodicarbonsäureanhydrids 205

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

O. Fischer und H. Gross: I. Über das Ditolylmethan aus Formaldehyd und Toluol 231

Nic. Teclu: Der Explosionsindikator 237

Sechstes Heft.

(10. August 1910.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

103. Hartwig Franzen und Th. Eichler: Zur Kenntnis der Benzalhydrazine 241

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.

Fritz Reitzenstein: Verfahren zur Darstellung von Azoxyverbindungen. (Vorläufige Mitteilung) . . 252

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese der Glucosyringasäure . 271
E. Mauthner: Die Synthese eines neuen Gallacetophenontrimethyläthers 275

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

II. O. Fischer und L. Castner: Über Ditolyläthan und Ditolyläthylen aus Paraldehyd und Toluol . . . 280
III. O. Fischer und Edg. Schmidt: Über Tetramethylchrysanilin 288

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Christiania.

Erling Schreiner: Über einige höhere Benzolhomologe 292

Siebentes, achtes und neuntes Heft.

(1. Oktober 1910.)

Arthur Michael und Philip H. Cobb: Über die Reaktion zwischen Chinon und Salzsäure 297

Arthur Michael: Über den Mechanismus der Chinonreaktionen. Hrn. Theodor Posner zur Erwiderung . . 306

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

104. Ernst Mohr: 5. Mitteilung über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren. Über das Lacton des racemischen Benzoylphenylalanins von Fr. Stroschein 322

K. Brand und J. E. Ramsbottom: Über die elektrochemische Umwandlung von Manganaten in Permanganate . . . 336

Max Speter: Berzelius' Irrtum über den Entdecker des Neutralitätsgesetzes 397

Wilhelm Siegmund: Einwirkung von Chinon auf Diamine und Aminosäureester 409

Kurd Endell: Der Säuregehalt des Moorwassers 414

Leo Iljin: Über die Molekulargröße des Tannins . . . 422

Zehntes Heft.

(24. Oktober 1910.)

Seite

Theodor Posner: Notizen zur Darstellung substituierter Zimtsäuren 425

B. Holmberg und B. Psilanderhielm: Über einige Amidderivate von Thiocarbonglykolsäuren 440

Leo F. Iljin: Über die Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure 451

Julius Obermiller: Das Problem der Orientierungserscheinungen 462

Elftes Heft.

(19. November 1910.)

Ignaz Bloch, Fritz Höhn und Günther Bugge: I. Über Wasserstoffpersulfid. V. Mitteilung: Aldehyde und Wasserstoffpersulfid 473

Fritz Höhn und Ignaz Bloch: II. Über Dithiosäuren (Carbithiosäuren) 486

Günther Bugge und Ignaz Bloch: III. Über Persulfide von Aldehyden 512

H. Stremme: Bemerkung zu der Abhandlung von K. Endell: „Der Säuregehalt des Moorwassers“ 519

Zwölftes Heft.

(17. Dezember 1910.)

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XCII. E. v. Meyer: Triphenylmethylchlorid, Diphenylcarbaminchlorid, Cyanurbromid in ihren Wirkungen als Säurehalogenide 521

XCIII. E. v. Meyer: Notiz über eine Bildungsweise von Diphenylmethan und Homologen desselben . . 538

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

105. Ernst Mohr: Gasanalytische Messungen mit der Drucklibelle. (Vorläufige Mitteilung) 540

Hermann Haakh: Zur Theorie der Chinone 546

Autorenregister 552

Sachregister 555

Formelregister 561

Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

I. Über die Einwirkung von Pyridin auf 1,3,4,6-Dinitrodichlorbenzol;

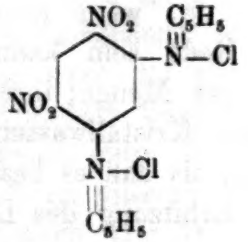
von

Th. Zincke und **G. Weispfenning.**

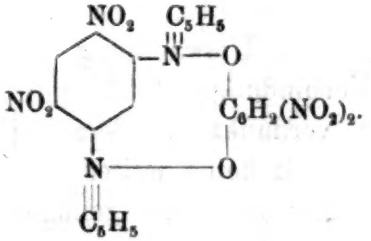
Die Einwirkung von Pyridin auf 1,3,4,6-Dinitrodichlorbenzol ist bereits von Reitzenstein und Rothschild[1]) untersucht worden; die betreffende Mitteilung enthält aber verschiedene Irrtümer; auch ist die Untersuchung keine erschöpfende gewesen.[2])

Wie Reitzenstein und Rothschild richtig angeben, entsteht bei der Einwirkung von Pyridin auf Dinitrodichlorbenzol in der Wärme neben dem Dipyridiniumsalz (I) ein gelber chlorfreier Körper, den sie als Dinitroresorcinsalz der Dipyridiniumbase (II) ansehen, obwohl sie selbst finden, daß er leicht löslich in verdünnten Säuren ist.

I



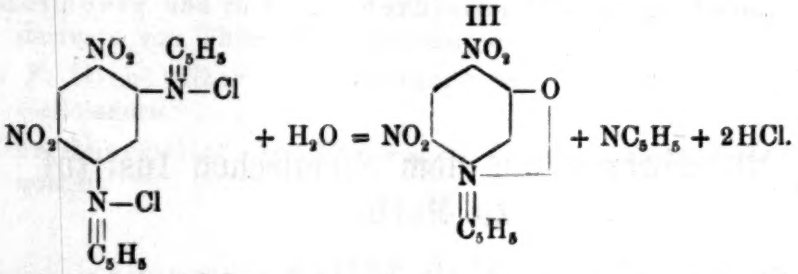
II



[1]) Dies. Journ. [2] **73**, 257 (1906).

[2]) Veranlaßt ist die Nacharbeitung der Reitzensteinschen Versuche durch eine in Angriff genommene Untersuchung über die Einwirkung von Isochinolin auf 1,3,4-Dinitrochlor- und 1,3,4,6-Dinitrodichlorbenzol.

Tatsächlich entspricht die gelbe Verbindung der Formel III, ist also ein betainartiges Anhydrid; sie bildet sich in der Wärme aus dem mit 2 Mol. H_2O[1]) kristallisierenden Dipyridiniumsalz (I), wie es die folgenden Formeln ausdrücken:



Wird bei der Einwirkung von Pyridin auf Dinitrodichlorbenzol jede Erwärmung vermieden, so entsteht die gelbe Verbindung nicht oder doch nur in sehr geringer Menge. Am leichtesten stellt man sie durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das Dipyridiniumsalz (I) in wäßriger Lösung dar; auch hier handelt es sich natürlich um einen hydrolytischen Prozeß, welcher, wenn er zu Ende gegangen wäre, in der Tat das Dinitroresorcinsalz der Dipyridiniumbase hätte liefern können.[2])

In der Abhandlung von Reitzenstein und Rothschild findet sich dann noch die Angabe: „beim Kochen mit Pyridin wird das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid in die gelbe chlorfreie Verbindung umgewandelt"; eine Erklärung wird aber nicht gegeben. Eine solche wäre wohl am Platze gewesen, denn eine Umwandlung des Dipyridiniumsalzes (I) in die Dinitroresorcinverbindnng (II) durch Pyridin ist einfach unmöglich.

Die Beobachtung ist übrigens richtig, wenn auch von einer glatten Umwandlung nicht die Rede sein kann, die gelbe Verbindung entsteht nur in geringer Menge; ihre Entstehung verdankt sie dem vorhandenen Kristallwasser, das Pyridin spielt keine weitere Rolle dabei, als daß es beschleunigend wirkt und eine genügend hohe Erhitzung des Dipyridiniumsalzes zuläßt.

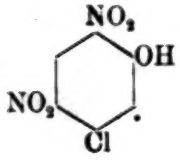
---

[1]) Vgl. den experimentellen Teil. Reitzenstein und Rothschild haben diesen Wassergehalt ganz übersehen.

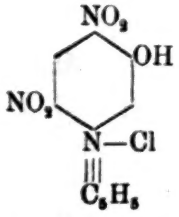
[2]) Vgl. die Einwirkung von Natriumnitrit auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid. Zincke, Ann. Chem. **333**, 301.

Die Richtigkeit der für die gelbe Verbindung angenommenen Formel (III) ergibt sich einwandsfrei daraus, daß die Verbindung durch Einwirkung von Pyridin auf 1,3,4,6-Dinitrochlorphenol (IV) dargestellt werden kann.

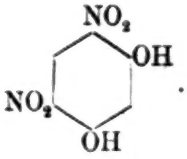
IV



V



VI



Die Verbindung zeigt auch durchaus das Verhalten eines betainartigen Anhydrids; sie löst sich in Säuren unter Bildung von Salzen auf, von denen einige untersucht worden sind; Formel V drückt das salzsaure Salz aus. Beim Erhitzen verpufft die Verbindung heftig, ist sonst aber sehr beständig und hydrolytisch nur schwierig in Pyridin und Dinitroresorcin (VI) zu spalten; die Spaltung läßt sich mit Salzsäure bei höherer Temperatur erreichen, gelingt aber nur unvollständig. Mit Eisessig-Salzsäure höher erhitzt, entsteht dagegen Dinitrochlorphenol (IV) (vergl. den experimentellen Teil).

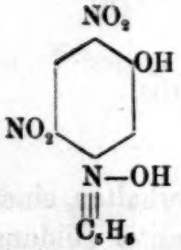
Alkali verwandelt die gelbe Verbindung (III) in einen schönroten Körper von der Formel $C_{11}H_9N_3O_6$; Reitzenstein und Rothschild haben ihn in der Weise dargestellt, daß sie die chlorfreie Verbindung mit Salzsäure aufgekocht und dann Alkali zugefügt haben. Sie geben ihm die Formel VII und nehmen jedenfalls an, daß eine hydrolytische Spaltung ihres vermeintlichen Dinitroresorcinsalzes (II) durch die Salzsäure stattgefunden habe und zunächst das salzsaure Salz der fraglichen Verbindung entstehe. Reitzenstein und Rothschild wollen auch die gleichzeitige Bildung von Dinitroresorcin und Pyridin beobachtet haben[1]), was aber als ausgeschlossen erscheint, wenn die Formel III richtig ist.

Nach unseren Beobachtungen entsteht auch weder Pyridin, noch Dinitroresorcin, die Salzsäure führt nur Salz-

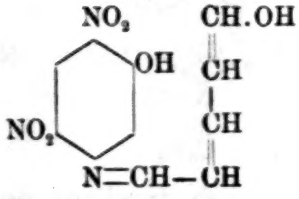
[1]) Das Pyridin ist am Geruch erkannt worden; über die Abscheidung des Dinitroresorcins wird nichts gesagt. Entstehen beide, so kann es sich nur um eine sehr geringfügige Spaltung der gelben Verbindung handeln.

bildung herbei (vergleiche oben) und das Alkali spaltet dann den Pyridinring in der von Zincke bei dem Dinitrophenylpyridiniumchlorid angenommenen Weise.[1]) Dem entsprechend geben wir der roten Verbindung die Formel VIII oder IX:

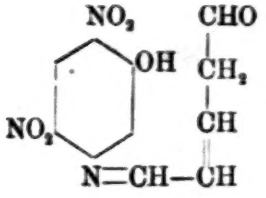
VII



VIII



IX



Sie ist nichts anderes, als ein Oxyderivat eines schon früher beschriebenen roten Alkaliproduktes aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid[2]), mit Alkali gibt sie ein schwer lösliches Alkalisalz. Tatsächlich stimmt die Oxyverbindung in ihrem Verhalten voll und ganz mit dem Produkt aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid überein. Sie wird, wie dieses, beim Kochen mit wäßriger Salzsäure zersetzt und die fünfgliedrige Kohlenstoffkette abgesprengt, aber während dort Dinitranilin entsteht, bildet sich hier 1,3,6,4-Dinitroamidophenol.[3])

Schließt man dagegen das Wasser aus und wendet Eisessig-Salzsäure an, so tritt diese Abspaltung in den Hintergrund und Rückbildung der gelben Verbindung bzw. ihres salzsauren Salzes (V) findet statt, ganz in Übereinstimmung mit dem früher Beobachteten.[4])

Auch von Anilin wird die rote Verbindung gespalten, neben dem erwähnten Dinitroamidophenol bildet sich das früher beschriebene Dianilid:

$$C_6H_5N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NHC_6H_5,$$

das sich leicht als salzsaures Salz abscheiden läßt.[5]) Die gelbe Verbindung wird dagegen von Anilin nicht angegriffen.

---

[1]) Ann. Chem. **330**, 365 (1904). [2]) Daselbst **333**, 302 (1904).

[3]) Begleitet ist diese Zersetzung von dem Auftreten eines Geruchs nach Bittermandelöl, doch haben wir weder hier noch bei anderen Zersetzungen irgend welche Umwandlungsprodukte der C_5-Kette finden können.

[4]) Ann. Chem. **303**, 304, 306. [5]) Daselbst **303**, 311.

Die weiteren Versuche beziehen sich dann auf das Verhalten des Dinitrophenyldipyridiniumchlorids gegen Alkali bzw. Ammoniak, welches Reitzenstein und Rothschild noch nicht untersucht haben.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Dipyridiniumsalzes vorsichtig mit Alkali oder besser mit Ammoniak, so erhält man einen schwarzgrünen Niederschlag, welcher der Formel $C_6H_2(NO_2)_2(NC_5H_5.OH)_2$ entspricht; die beiden Chloratome sind durch OH ersetzt worden. Ein Ammoniumhydroxyd liegt aber nicht vor, mit Salzsäure entsteht nicht wieder das Dipyridiniumsalz, sondern man erhält ein schön rotes salzsaures Salz von der Formel:

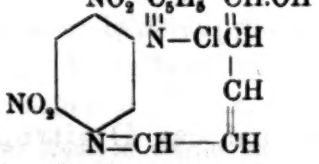
$$C_6H_2(NO_2)_2(NC_5H_5.OH)(NC_5H_5.Cl).$$

Bei Anwendung von Salpetersäure entsteht das entsprechende Nitrat; eine OH-Gruppe wird also durch den Säurerest ersetzt.

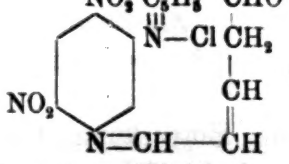
Dieses eigenartige Verhalten kann in folgender Weise erklärt werden. Die Bildung des roten Salzes aus der schwarzgrünen Verbindung spricht dafür, daß in letzterer noch ein Pyridinring intakt geblieben ist, sich nicht geöffnet hat, während der zweite Ring eine Spaltung erlitten hat, in derselben Weise wie bei der gelben Verbindung.

Dem roten salzsauren Salz würde dann eine der beiden folgenden Formeln zukommen:

X

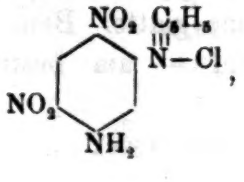


XI



Mit dieser Auffassung steht in gutem Einklang, daß es gelungen ist, mit Hilfe von Salzsäure die schwarzgrüne Verbindung zu zersetzen und die fünfgliedrige Kohlenstoffkette abzuspalten; man erhält ein Dinitroamidopyridiniumchlorid, dem fraglos die Formel XII zukommt:

XII

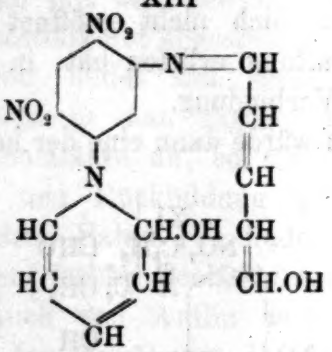


daneben entstehen schwarze Produkte und ein Bittermandelölgeruch macht sich bemerkbar.

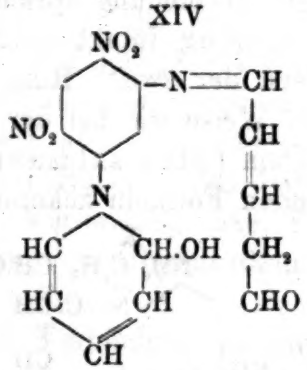
Dieses Pyridiniumsalz (XII) ist ein Amidoderivat der aus Pyridin und Dinitrochlorbenzol entstehenden Verbindung[1]); es entspricht dem Salz der gelben Verbindung (V), an Stelle von OH enthält es NH_2. Die Einwirkung von Anilin scheint auch zum oben formulierten Dianilid zu führen; gleichzeitig wird sich Dinitrodiamidobenzol bilden, doch sind die Reaktionen noch nicht genauer verfolgt. Mit Alkali entsteht ein dunkler Niederschlag, der allmählich rot wird, ganz ähnlich wie bei dem Dinitrophenylpyridiniumchlorid (vergl. den experimentellen Teil).

In der schwarzgrünen Verbindung, welche mit Säuren die roten Salze (X oder XI) bildet, wird man aber nicht ein normales Pyridiniumhydroxyd annehmen dürfen; es erscheint viel wahrscheinlicher, daß hier die Pseudobase vorliegt, die dann mit Säuren die normalen Salze gibt. Danach kommen für die grüne Verbindung die Formeln in Betracht:

XIII



XIV



Die Einwirkung von Alkali auf das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid (I) würde also so verlaufen, daß der eine Pyridinring gespalten wird, während der andere in die Pseudoform übergeht. Als primäres Produkt kann die normale Pyridiumbase entstehen.

Mit Eisessig-Salzsäure erwärmt, geht die grüne Verbindung wieder in das Dipyridiniumsalz (I) über; die Umwandlung ist aber keine glatte. Beim Erhitzen mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid — am besten mit einem Gemisch

[1]) Ann. Chem. 333, 296 (1904).

beider — entsteht die gelbe Verbindung (III) und Pyridin. Bei beiden Reaktionen muß Schließung des geöffneten Pyridinringes stattfinden, bei letzterer unter gleichzeitiger Abspaltung von einem Molekül Pyridin.

Experimenteller Teil.

1,3,4,6-Dinitrophenyldipyridiniumchlorid, $C_6H_2(NO_2)_2(NC_5H_5Cl)_2$, $2H_2O$.

Die Darstellung gelingt am besten bei Gegenwart von etwas Wasser. 10 g Dinitrodichlorbenzol werden unter Kühlung mit 15 ccm Pyridin übergossen und gerührt, bis alles in Lösung gegangen ist und dann 1 ccm Wasser zugesetzt. Nach einigen Stunden ist die Reaktion beendet, man zerdrückt den Kristallkuchen, reibt mit etwas Alkohol an, saugt ab, wäscht erst mit Alkohol, dann mit Äther nach und trocknet. Ausbeute 18 g. Das so erhaltene Produkt ist gelblich oder bräunlich gefärbt, zu den meisten Versuchen aber ausreichend rein; durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit Tierkohle kann man die färbenden Beimengungen leicht entfernen und die Lösung dann verwenden.

Soll das Salz ganz rein sein, so muß wiederholt aus absolutem Alkohol umkristallisiert werden.

Das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid kristallisiert in gut ausgebildeten, fast farblosen, anscheinend monoklinen Prismen. Im Wasser ist es leicht löslich, weniger in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

I. 0,1479 g gaben 0,2421 g CO_2 und 0,0538 g H_2O.
II. 0,2544 g gaben 28,9 ccm N bei 12,5° und 747,4 mm Druck.
III. 0,1456 g gaben 0,0960 g AgCl.
IV. 0,1506 g gaben 0,1004 g AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_4O_4Cl_2$, $2H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	44,55	44,64	—	—	—	%
H	3,71	4,07	—	—	—	„
N	13,00	—	13,16	—	—	„
Cl	16,47	—	—	16,30	16,48	„.

Eine Bestimmung des Kristallwassers wurde auf verschiedenem Wege versucht; zunächst durch Trocknen im Vakuum bei 80°—90°, wobei aber schon erhebliche Zersetzung des Salzes eintrat, dann im trocknen Wasserstoffstrom bei 70°—80°.

4,1468 g verloren 0,1508 g H_2O = 3,63 %, was annähernd einem Mol. H_2O entspricht (ber. 4,17 %).

Als die Temperatur jetzt auf 90° erhöht wurde, trat Gelbfärbung des bis dahin weißen Salzes ein.

Das so getrocknete Salz ergab bei der Analyse[1]):

	Berechnet für 1 H_2O:	Gefunden:
C	46,49	45,71 %
H	3,39	3,42 „
N	13,56	13,56 „
Cl	17,19	16,96 „.

Das wasserhaltige Salz[2]) zersetzt sich in der Tat sehr leicht, unter Abspaltung von Pyridin und Salzsäure entsteht die gelbe betainartige Verbindung (Einleitung, Formel III). Die Zersetzung erfolgt langsam schon bei Temperaturen gegen 100°, rasch beim Erhitzen auf 140°—150°, ohne daß ein eigentliches Schmelzen stattfindet. Erhitzt man plötzlich auf 155°—160°, so tritt die Zersetzung unter Aufschäumen ein.

Auch in wäßriger Lösung zersetzt sich das Salz; erwärmt man die Lösung, so färbt sie sich gelb und beim Eindampfen scheidet sich etwas der gelben Verbindung aus; durch mehrmaliges Eindampfen läßt sich eine fast vollständige Zersetzung herbeiführen. Viel beständiger ist das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid in alkoholischer Lösung, Zusatz von etwas Wasser oder von Salzsäure beschleunigt die Spaltung.

---

[1]) Die von Reitzenstein und Rothschild gefundenen Werte stimmen für Kohlenstoff und Wasserstoff ausreichend für ein Salz mit 2 Mol. H_2O, der Stickstoff ist aber zu niedrig gefunden und das Chlor um 2 % zu hoch, da sich aus der betreffenden Analyse 18,78 % Cl berechnen, nicht 18,14 %.

[2]) Das wasserfreie Salz haben wir überhaupt nicht darstellen können. Als wir über Ätzkali getrocknetes Pyridin auf trocknes Dinitrodichlorbenzol im geschlossenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur einwirken ließen, entstand in erheblicher Menge die gelbe Verbindung. Daneben ist jedenfalls wasserfreies Salz entstanden, das aber beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol in das wasserhaltige überging.

Sehr glatt erfolgt die Zersetzung schon in der Kälte, wenn die wäßrige Lösung des Salzes mit Natriumnitrit versetzt wird, weniger energisch wirkt Natriumacetat.

Beim Erwärmen mit Anilin tritt rasch Zersetzung des Dipyridiniumsalzes ein; es entsteht das auch in der Einleitung erwähnte Dianilid (vgl. die Versuche von Reitzenstein und Rothschild).

Sehr charakteristisch ist das Verhalten gegen Alkali und gegen Ammoniak; setzt man zu der wäßrigen Lösung des Salzes etwas Alkali, so tritt Violettfärbung und Abscheidung einer braunschwarzen Verbindung ein, die bei weiterem Zusatz von Alkali schwarzgrün wird. Viel deutlicher erfolgen diese Farbumschläge bei Anwendung von Soda oder von Ammoniak. Auf Zusatz von Säure tritt Rothfärbung ein (vergl. die Einleitung und unten).

Betain aus 1,3,4,6-Dinitrophenyldipyridiniumchlorid, Formel III.

Diese Verbindung, welche stets als Nebenprodukt entsteht, wenn Pyridin in der Wärme auf Dinitrodichlorbenzol einwirkt, wird am besten aus dem Dipyridiniumchlorid mit Natriumnitrit dargestellt.

Man löst das Dipyridiniumsalz in 10 Teile Wasser, setzt die gleiche Menge Natriumnitrit, in 10 Teile Wasser gelöst, hinzu und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Abscheidung beginnt bald und ist im Verlauf einiger Stunden beendet. Ausbeute 90 % der berechneten.

Auch durch Einwirkung von Pyridin auf 1,3,6,4-Dinitrochlorphenol läßt sich das Betainderivat erhalten. Man erhitzt mit überschüssigem Pyridin einige Stunden lang auf 100°, läßt erkalten und wäscht das Produkt mit Alkohol aus. Die Ausbeute ist gut.

Auf die oben angegebene Weise mit Nitrit dargestellt, bildet das Betain schön gelbe glänzende Nadeln. Beim Erhitzen verpufft es unter Feuererscheinung und Abscheidung sehr voluminöser Kohle. In den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln ist es nicht löslich; aus heißem Eisessig läßt

es sich umkristallisieren, man erhält gelbe glänzende Nadeln, verdünnte Mineralsäuren lösen unter Bildung farbloser Salze.

I. 0,1681 g gaben 0,3120 g CO_2 und 0,0486 g H_2O.
II. 0,1407 g gaben 20,5 g ccm N bei 18° und 745,3 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_7N_3O_5$:	Gefunden:[1]) I.	II.
C	50,47	50,62	— %
H	2,87	2,90	— „
N	16,06	—	16,42 „.

Wie schon in der Einleitung gesagt wurde, ist die Verbindung nur schwierig zu spalten, sie wird aber bei genügend hoher Temperatur durch wäßrige Salzsäure und durch Eisessig-Salzsäure zersetzt. Im ersteren Fall entsteht Dinitroresorcin, im zweiten Dinitrochlorphenol (Formel VI und IV), vergl. unten.

Salze der Betain-Verbindung. Die gelbe Verbindung bildet gut charakterisierte farblose Salze, welche man leicht durch Lösen der Verbindung in mäßig konzentrierter Säure und Fällen mit Alkohol erhalten kann. Von Wasser werden die Salze sofort zerlegt, gegen Alkohol sind sie beständig.

Das Chlorid, $C_{11}H_8N_3O_5Cl$, bildet aus verdünnter Salzsäure (20 prozent.) umkristallisiert, dicke weiße Nadeln oder Blättchen.

0,3085 g gaben 0,1512 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	11,91	12,12 %.

Mit Kaliumchromat entsteht in der sauren Lösung des Chlorids ein gelber kristallinischer Niederschlag von Chromat; auf Zusatz von Platinchlorid scheidet sich das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_8N_3O_5)_2PtCl_6$, als gelblicher flockiger Niederschlag ab, der langsam rötlich und kristallinisch wird. Aus heißer verdünnter Salzsäure kristallisiert es in kleinen rötlichen Nadeln.

0,2649 g gaben 0,055 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	20,91	20,76 %.

[1]) Unsere Analysen stimmen mit denen von Reitzenstein und Rothschild überein.

Das Nitrat, $C_{11}H_8N_3O_5NO_3$, kristallisiert aus heißer verdünnter Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) in weißen glänzenden Blättchen, die beim Erhitzen heftig verpuffen.

0,1132 g verbrauchten 3,57 $^1/_{10}$ n-Natronlauge.

	Berechnet:	Gefunden:
HNO_3	19,45	19,87 %.

Das Sulfat, $C_{11}H_8N_3O_5$, HSO_4, bildet aus verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konz. Säure, 2 Vol. Wasser) umkristallisiert, glänzende weiße Blättchen oder Nadeln.

0,2574 g gaben 0,1676 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4	27,31	27,35 %.

Einwirkung von Salzsäure. Spaltung in Dinitroresorcin und Pyridin. Eine vollständige Aufspaltung in dem angegebenen Sinne hat sich nicht erreichen lassen, weder mit verdünnter, noch mit konzentrierter Salzsäure. Entweder geht die Reaktion zu weit oder es bleibt ein großer Teil unverändert. Die besten Resultate wurden mit 20 prozent. Salzsäure erhalten; auf 1 g der betainartigen Verbindung wendet man 10 ccm Säure an und erhitzt im Einschmelzrohr 4 Stunden lang auf 170°. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Dinitroresorcin abfiltriert und aus Essigäther umkristallisiert. Ganz rein erhält man es aber nicht, da gleichzeitig in kleiner Menge Dinitrochlorphenol entsteht, von dem das Dinitroresorcin schwer zu befreien ist; der Schmelzpunkt lag bei 201°, statt bei 212°. Daß aber Dinitroresorcin entstanden ist, unterliegt keinem Zweifel.

Geht man bei der Einwirkung von Salzsäure über 180° hinaus, so tritt Verkohlung ein.

Einwirkung von Eisessig-Salzsäure. Spaltung in Dinitrochlorphenol und Pyridin. Auch hier ist die Zersetzung keine vollständige. Man erhitzt die gelbe Betainverbindung mit 10 Teilen Eisessig-Salzsäure einige Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150°, verdünnt mit Wasser, filtriert das Ausgeschiedene ab und zieht mit verdünnter Salzsäure aus. Das Dinitrochlorphenol (0,3 g) bleibt ungelöst; nach Schmelzpunkt (91°) und Eigenschaften stimmt es vollständig mit einem aus Dinitrodichlorbenzol her-

gestellten Präparat überein. Das Pyridin ist in der essigsalzsauren Lösung enthalten und kann leicht nachgewiesen werden.

Einwirkung von Alkali auf die gelbe betainartige Verbindung.

Roter Körper, $C_{11}H_9N_3O_6$ (Formel VIII oder IX).

Die Darstellung des roten Alkaliproduktes gelingt sicher nach folgender Vorschrift. Die gelbe Betainverbindung wird in 20 Teilen $^2/_1$ n-Salzsäure in der Wärme gelöst, die Lösung erkalten gelassen und dann nach und nach mit $^2/_1$ n-Natronlauge im Überschuß — etwa 40 Teile — versetzt. Zuerst scheidet sich die gelbe Verbindung fein verteilt ab, sobald aber Alkali vorwaltet, beginnt die Zersetzung und das orangegelbe Natronsalz der roten Verbindung scheidet sich in dicken Flocken ab. Der Endpunkt der Reaktion ist leicht zu erkennen, man rührt noch kurze Zeit durch und säuert dann mit Salzsäure an, wodurch das Ganze in einen dicken roten Brei übergeht. Der Körper wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton etwas getrocknet, dann mit Eisessig zum dünnen Brei angerührt und kurze Zeit in siedendem Wasser erhitzt, wobei er in den kristallinischen Zustand übergeht. Die Ausbeute ist gut und die Verbindung ausreichend rein[1]); Nebenprodukte entstehen nicht.

Man kann auch das orangegelbe Natriumsalz direkt absaugen, mit etwas Wasser waschen und dann mit Eisessig erhitzen.

Die Verbindung bildet glänzende, feurig rote Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 205°—206°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich. Kleine Mengen lassen sich aus Eisessig umkristallisieren, doch ist hierbei Vorsicht geboten und längeres Kochen zu vermeiden, da sonst Zersetzung eintritt; die Lösung nimmt eine dunkelbraune Farbe an.

Mit Alkali bildet der rote Körper ein orangegelbes, schwer lösliches Alkalisalz; verdünnte Salzsäure spaltet unter

[1]) Analysiert ist die Verbindung nicht, da die Analysen von Reitzenstein und Rothschild ausreichend sind.

Bildung von Dinitroamidophenol, Eisessig-Salzsäure regeneriert die gelbe Betainverbindung. Anilin führt unter Spaltung Bildung des Dianilids herbei.

Einwirkung von Eisessig-Salzsäure. Rückbildung der Betainverbindung. Der rote Körper wird mit Eisessig-Salzsäure im geschlossenen Rohr kurze Zeit auf 100° erhitzt; er geht in Lösung und diese bleibt auf Zusatz von etwas Wasser klar, scheidet aber, mit Ammoniak versetzt, sofort die gelbe Verbindung ab.

Einwirkung von wäßriger Salzsäure. Abspaltung von Dinitroamidophenol. Man rührt die rote Verbindung mit 20 Teilen Wasser an, setzt das gleiche Volum konzentrierter Salzsäure zu und erhitzt, bis die Farbe der Lösung gelblich geworden und sich in reichlicher Menge ein gelblicher Niederschlag abscheidet. Dieser wird abfiltriert, in Alkali gelöst, wieder ausgefällt und aus wenig Eisessig umkristallisiert. Die erhaltenen Kriställchen schmolzen bei 224°, denselben Schmelzpunkt zeigte ein zum Vergleich hergestelltes Präparat; eine Mischung beider schmolz ebenfalls bei 224°.

Einwirkung von Anilin. Man erwärmt die rote Verbindung unter Zusatz von Alkohol mit überschüssigem Anilin, bis alles mit orangeroter Farbe in Lösung gegangen ist, und setzt dann verdünnte Salzsäure zu. Der rote Niederschlag wird getrocknet und mit Methylalkohol ausgekocht. Das salzsaure Dianilid geht in Lösung und kann leicht in den charakteristischen roten Nadeln erhalten werden. Das Dinitroamidophenol bleibt ungelöst, man löst es in Alkali, fällt mit Salzsäure und kristallisiert aus Eisessig um. Die erhaltenen Kriställchen schmolzen bei 222°. (Vergl. auch die Einleitung).

Einwirkung von Alkali auf das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid.

Verbindung: $C_{16}H_{14}N_4O_6$. (Formel: XIII oder XIV.)

Man stellt die Verbindung am besten mit Ammoniak oder auch mit Soda her, da Alkali leicht Nebenreaktionen hervorrufen kann. Das Dipyridiniumchlorid wird in 20 Teilen

Wasser gelöst und nach und nach verdünntes Ammoniak in geringem Überschuß zugesetzt. Der Zusatz von Ammoniak ruft sofort violette Färbung hervor, die aber bald verschwindet, während sich ein dunkel gefärbter Niederschlag abscheidet; setzt man von neuem Ammoniak zu, so tritt wieder vorübergehend Violettfärbung ein, und dieses wiederholt sich so lange, als unveränderte Substanz vorhanden ist. Sowie die Violettfärbung aufhört, ist die Reaktion beendet, der Niederschlag hat seine dunkelviolette Farbe verloren und zeigt einen grünen Schimmer. Man filtriert, wäscht mit Wasser gut aus, bringt auf Ton und trocknet schließlich im Vakuum. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete.

Die Verbindung ist fast schwarz, mit einem deutlichen grünen Schimmer, sie hat ein kristallinisches Ansehen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie kaum löslich, mit Säuren, auch mit Essigsäure, bildet sie tiefrote Salze.

Zur Analyse wurde bei 70° im Vakuum getrocknet; die erhaltenen Zahlen sind nur annähernd.

0,1702 g gaben 0,3388 g CO_2 und 0,0644 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O_6$:	Gefunden:
C	53,62	54,29 %
H	3,94	4,23 „.

Mit Eisessig-Salzsäure läßt sie sich, wenn auch nicht glatt, wieder in das Dipyridiniumsalz überführen; man erhitzt einige Zeit lang im geschlossenen Rohr auf 100°.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird die C_5-Kette abgespalten, es entsteht Dinitroamidophenylpyridiniumchlorid (Formel XII).

Mit Anilin reagiert die schwarzgrüne Verbindung in der gleichen Weise wie das Dipyridiniumchlorid, es entsteht das Dianilid der C_5-Kette.

Mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid geht sie in das gelbe Betainderivat über. Man kocht mit 10 Teilen des Gemisches (gleiche Volumen), die rote Farbe der Lösung verschwindet bald und das Betainderivat scheidet sich plötzlich ab.

Salze der Verbindung $C_{16}H_{14}N_4O_6$. Die Konstitution dieser eigenartigen Salze ist bereits in der Einleitung besprochen worden; sie sind ausgezeichnet durch eine tief rote Farbe. Zur Darstellung man bringt die frisch gefällte und

ausgewaschene Verbindung $C_{16}H_{14}N_4O_6$ mit den verdünnten Säuren ($^2/_1$ n.) zusammen; sie scheiden sich als rote kristallinische Niederschläge ab, die mit verdünnter Säure und dann mit Alkohol ausgewaschen werden. Dargestellt sind so Chlorid, Bromid und Nitrat.

Chlorid, $C_{16}H_{13}N_4O_5Cl$. Tief rotes kristallinisches Pulver, merklich löslich mit gelbroter Farbe in Wasser. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich das Salz teilweise wieder ab, bisweilen in schönen roten Kriställchen. Von Alkohol wird es nicht gelöst.

0,1638 g gaben 0,0595 g AgCl. [1])

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,41	8,98 %.

Die Lösung des Chlorids gibt mit Kaliumdichromat und mit Quecksilberchlorid schöne rote Niederschläge; mit Platinchlorid entsteht ein ziegelrotes Platindoppelsalz, welches der Formel $(C_{16}H_{13}N_4O_5)_2PtCl_6$ entspricht.

0,2797 g gaben 0,0505 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	17,88	18,06 %.

Bromid, $C_{16}H_{13}N_4O_5Br$, gleicht dem Chlorid, ist aber etwas weniger löslich.

0,2076 g gaben 0,0920 g AgBr. [1])

	Berechnet:	Gefunden:
Br	18,99	18,86 %.

Nitrat, $C_{16}H_{13}N_4O_5, NO_3$. Rotes kristallinisches Pulver, in Wasser nur wenig löslich, in salpetersäurehaltigem Wasser fast unlöslich. Verpufft heftig beim Erhitzen.

0,2984 g gaben 45,9 ccm N bei 19° und 737,6 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,37	17,07 %.

1,3,6,4-Dinitroamidopyridiniumchlorid. (Formel XII.)

Aus der Verbindung $C_{16}H_{14}N_4O_6$ durch Abspalten der C_5-Kette dargestellt; nach vielfachen Versuchen hat die folgende Methode die besten Resultate ergeben.

[1]) Das Salz wurde in Wasser gut verteilt, mit Ammoniak zersetzt, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und das Filtrat nach Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt.

Die Verbindung wird in 30 Teilen $^2/_1$ n-Salzsäure gut verteilt und langsam zum Sieden erhitzt; man erwärmt am besten zunächst im Wasserbade und kocht erst gegen Ende der Reaktion einmal auf. Die anfangs rote Lösung nimmt allmählich eine bräunliche Farbe an, während sich schwarze kohlige Produkte abscheiden und ein Geruch nach Bittermandelöl auftritt. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe der sauren Lösung nicht mehr durch Ammoniak gefällt, sondern nur noch bräunlich gefärbt wird. Man filtriert, schüttelt mit Tierkohle und fällt nach dem Erkalten die jetzt gelbliche Flüssigkeit mit einer konzentrierten Lösung von Quecksilberchlorid, welche so lange zugesetzt wird, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird abfiltriert, gewaschen, in Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich das Dinitroamidopyridiniumchlorid in Kristallen ab, die durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt werden.

Glänzende, hellgelbe Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem, in Alkohol schwer löslich. Beim Erhitzen färbt es sich dunkel und schmilzt unter Aufschäumen bei 230°—235° zu einer schwarzen Flüssigkeit.

I. 0,2308 g gaben 38 ccm N bei 15° und 742 mm Druck.
II. 0,1840 g gaben 0,0856 g AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_9N_4O_4Cl$:	Gefunden: I.	II.
N	18,90	18,73	— %
Cl	11,95	—	11,51 „.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_9N_4O_4)_2PtCl_6$, scheidet sich aus der heißen wäßrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Platinchlorid in schönen, goldglänzenden, schwach rotgelben Blättchen ab.

I. 0,1687 g gaben 0,1740 g CO_2 und 0,0316 g H_2O.
II. 0,3505 g gaben 0,0733 g Pt.

	Berechnet für $(C_{11}H_9N_4O_4)_2PtCl_6$:	Gefunden: I.	II.
C	28,40	28,13	— %
H	1,95	2,09	— „
Pt	20,95	—	20,91 „.

In seinem Verhalten scheint das Dinitroamidophenylpyridiniumchlorid dem früher untersuchten Dinitrophenyl-

pyridiniumchlorid zu gleichen, genauer untersucht ist es nach dieser Richtung hin noch nicht.

Mit Alkali entsteht in der wäßrigen Lösung des Salzes eine braunschwarze Fällung, die beim längeren Stehen eine rote Farbe annimmt, Zusatz von Säuren ruft den Umschlag sofort hervor. Mit Soda und mit Ammoniak entstehen bräunliche Fällungen, die in der Wärme rot werden. Anilin scheint je nach den Bedingungen verschieden zu wirken, in alkoholischer Lösung entsteht wahrscheinlich das rote Dianilid, während Anilin allein eine gelbe Verbindung liefert.

II. Über die Einwirkung von Pyridin auf 3,5,6-Dinitrochlorbenzoesäure;

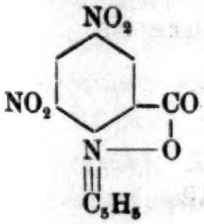
von

Th. Zincke.

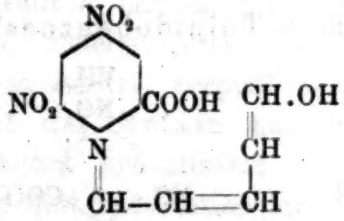
Im Anschluß an die vorhergehende Abhandlung teile ich noch einige Versuche über Dinitrochlorbenzoesäure mit, die zum Teil schon vor längerer Zeit angestellt worden sind.[1])

Pyridin wirkt auf 3,5,6-Dinitrochlorbenzoesäure, (COOH an 1) in gleicher Weise wie auf das entsprechende Dinitrochlorbenzol; das primäre Produkt spaltet aber sofort Salzsäure ab und geht in das zugehörige wasserlösliche Betain (Formel I) über. Man kann die Reaktion direkt mit der Einwirkung von Pyridin auf Dinitrochlorphenol vergleichen:[2])

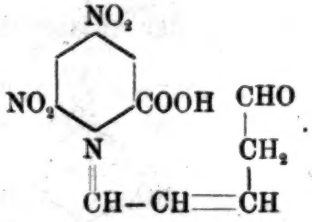
I



II



III



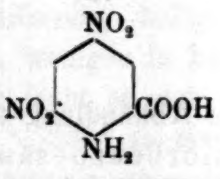
[1]) Vergl. Heuser, Dissert., Marburg 1901.

[2]) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

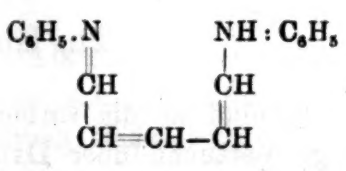
Alkali löst das Betain mit intensiver, tief braunroter Farbe, jedenfalls unter Spaltung des Pyridinringes. Beim Ansäuern wird nicht das Betain zurückgebildet, sondern es entsteht ein dick aufgequollener roter Niederschlag, der sich langsam in ein braunrotes kristallinisches Pulver umwandelt. Die Konstitution dieser Verbindung wird der Formel II oder III entsprechen; man kann den Körper ohne weiteres dem roten Spaltungsprodukt der Betainverbindung aus Dinitrochlorphenol und Pyridin an die Seite stellen.[1])

Das Verhalten der braunroten Verbindung ist auch tatsächlich ein analoges; mit Hilfe von Salzsäure läßt sie sich spalten, man erhält 3,5,6-Dinitroamidobenzoesäure (IV) und beobachtet wieder den eigenartigen Bittermandelölgeruch, der sich immer zeigt, wenn die C_6-Kette des Pyridins abgespalten wird. Auch mit Anilin tritt Spaltung ein, man erhält das Dianilid (V):

IV



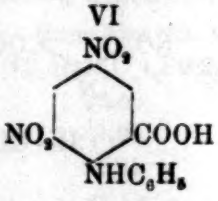
V



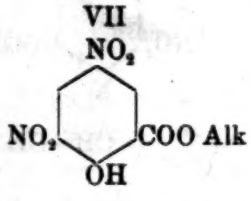
Eisessig-Salzsäure regeneriert dagegen das Betain (I), wenn auch nicht in ganz glatter Reaktion.

Im Betain (I) selbst wird der Pyridinring nicht durch Anilin gespalten, ebensowenig wie bei dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen gelben betainartigen Anhydrid. Aber während dieses mit Anilin überhaupt nicht reagiert, wird bei dem Benzoesäurederivat das Pyridin einfach durch Anilin verdrängt, es entsteht Dinitroanilidobenzoesäure (VI). In gleicher Weise wirkt p-Toluidin unter Bildung der entsprechenden Toluidobenzoesäure ein.

VI

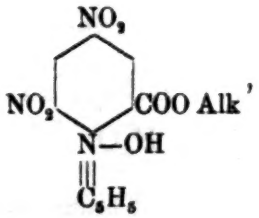


VII



[1]) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

Eine einfache hydrolytische Spaltung des Betains (I) in Pyridin und Dinitrosalicylsäure ist noch nicht beobachtet worden, aber beim Erhitzen mit Methyl- und Äthylalkohol tritt eine Spaltung ein, welche sich mit der hydrolytischen vergleichen läßt, man erhält Ester der Dinitrosalicylsäure (VII) und Pyridin. Wahrscheinlich verläuft diese eigenartige Reaktion in der Weise, daß sich zunächst Alkohol an das Betain anlagert unter Bildung der Verbindung:



die dann Pyridin abspaltet und in die Oxyverbindung übergeht.

Experimenteller Teil.

Betain der Dinitropyridiniumbenzoesäure.

(Formel I.)

10 g Dinitrochlorbenzoesäure werden mit 12—15 g Pyridin gut durchgerührt, wobei Erwärmung eintritt. Man läßt die Mischung einige Stunden lang stehen und erhitzt dann kurze Zeit im Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung der Nebenprodukte und des überschüssigen Pyridins gut mit Alkohol ausgezogen und dann aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 12 g.

Das Betain ist in heißem Wasser ziemlich löslich; es kristallisiert daraus in fast farblosen dicken glänzenden rhombischen Tafeln, welche unter Zersetzung bei 186°—188° schmelzen; rasch erhitzt, verpufft es unter Feuererscheinung. In Alkohol ist das Betain nur sehr wenig löslich, aus 50prozent. Alkohol kristallisiert es in dicken Nadeln; die wäßrige Lösung gibt mit Platinchlorid einen gelblichen Niederschlag.

I. 0,1382 g gaben 0,2521 g CO_2 und 0,0350 g H_2O.
II. 0,1938 g gaben 24,8 ccm N bei 14° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_7N_3O_6$:	Gefunden: I.	II.
C	49,80	49,64	— %
H	2,44	2,83	— „
N	14,56	—	14,96 „.

Alkali zersetzt das Betain sofort, unter Bildung einer braunroten Verbindung (Formel II oder III), Soda wirkt viel langsamer ein. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Dinitroanilidobenzoesäure, beim Erhitzen mit Alkohol Dinitrosalicylsäureester.

Einwirkung von Alkali auf das Betain.

Verbindung $C_{12}H_9N_3O_7$, H_2O. (Formel II oder III).

Das Betain wird in 100 Teilen Wasser gelöst, 10 Teile $^2/_1$ n-Natronlauge zugefügt, umgeschüttelt und die tief braunrote Lösung dann sofort mit 15—20 Teilen $^2/_1$ n-Salzsäure versetzt. Es scheidet sich ein dicker gelbroter Niederschlag ab, der in der Flüssigkeit allmählich in einen schweren rotbraunen Niederschlag übergeht, der mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird.

Die Verbindung bildet ein rotbraunes kristallinisches Pulver, beim Erhitzen wird sie dunkler und schmilzt unter Zersetzung gegen 135°—140°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich, beim Kochen mit Eisessig tritt bald Zersetzung ein.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet; die erhaltenen Zahlen sprechen dafür, daß die Verbindung 1 Mol. H_2O enthält, das aber nicht entfernt werden konnte, da ein Trocknen bei höherer Temperatur ausgeschlossen ist. Analyse II wurde mit einer Substanz ausgeführt, welche mehrere Tage lang im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet war. Zur Analyse wurden Präparate von drei verschiedenen Darstellungen benutzt.

I. 0,1568 g gaben 0,2592 g CO_2 und 0,0442 g H_2O.
II. 0,1877 g gaben 0,3094 g CO_2 und 0,0517 g H_2O.
III. 0,1112 g gaben 13 ccm N bei 18° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_7$, H_2O:	Gefunden: I.	II.	III.
C	44,29	45,08	44,96	— %
H	3,41	3,01	3,08	— „
N	12,95	—	—	13,43 „.

Auffallend ist der zu gering gefundene Wasserstoffgehalt.

Einwirkung von Eisessig-Salzsäure. Rückbildung des Betains. Man erwärmt das Alkaliprodukt mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, kurze Zeit im geschlossenen Rohr; es tritt rasch Lösung ein, doch wird diese nicht farblos. Beim Stehen scheidet sich das entstandene Betain in braunen Kristallen ab, die, nach dem Abwaschen mit Alkohol, durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle leicht gereinigt werden können.

Einwirkung von wäßriger Salzsäure. Abspaltung von Dinitroamidobenzoesäure. Der Versuch gelingt am besten mit einem Gemisch von Eisessig und konzentrierter Salzsäure, wobei allerdings ziemlich viel Betain zurückgebildet wird, aber die Dinitroamidobenzoesäure ist so leicht rein zu erhalten. Die rotbraune Verbindung wird mit zehn Teilen Eisessig und 10 Teilen konzentrierter Salzsäure gekocht; es tritt bald Farbänderung und Ausscheidung von Kristallen ein, die abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert wurden. Schmelzp. 263°, ein Vergleichspräparat, aus Dinitrochlorbenzoesäure mit Ammoniak dargestellt, schmolz bei 264° das Gemisch beider bei 263°—264°.

Einwirkung von Anilin. Bildung des Dianilids. (Formel V.) Man kocht die Verbindung mit überschüssigem Anilin unter Zusatz von etwas Alkohol, bis die rote Farbe der Lösung heller geworden ist, fällt das Dianilid durch Zusatz von verdünnter Salzsäure als salzsaures Salz aus, filtriert, zieht mit Aceton aus und kristallisiert das ungelöste aus heißem Methylalkohol um. Das so erhaltene salzsaure Dianilid stimmte in allen Eigenschaften mit dem früher untersuchten überein.[1]) Die Acetonlösung enthält Dinitroamidobenzoesäure, die leicht gereinigt werden kann.

---

[1]) Ann. Chem. 333, 314.

Einwirkung von Anilin und p-Toluidin auf das Betain.

Beim Erhitzen mit den beiden Arylaminen spaltet das Betain Pyridin ab und geht in Dinitroarylamidobenzoesäure über; die Reaktion geht am besten in essigsaurer Lösung vor sich.

Das Betain wird mit 10 Teilen Eisessig und 2—3 Teilen Anilin bzw. p-Toluidin einige Zeit lang gekocht, dann Wasser zugefügt und mit Salzsäure versetzt. Die Arylamidobenzoesäuren scheiden sich aus und können durch Umkristallisieren aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure leicht gereinigt werden.

3,5,6-Dinitroanilidobenzoesäure. (Formel VI). Glänzende rötlich gelbe Nadeln vom Schmelzp. 214°; in Alkohol, auch in der Hitze, ziemlich schwer löslich, leichter in Eisessig. Mit Alkali entstehen orangerote Salze.

I. 0,1354 g gaben 0,2570 g CO_2 und 0,0410 g H_2O.
II. 0,1836 g gaben 22,2 ccm N bei 16° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_6$:	Gefunden: I.	II.
C	51,46	51,77	— %
H	2,99	3,38	— „
N	13,89	—	4,13 „.

Die gleiche Verbindung erhält man bei der Einwirkung von Anilin auf Dinitrochlorbenzoesäure.

3,5,6-Dinitro-p-toluidobenzoesäure. Entspricht vollkommen der Anilidoverbindung, ist aber in Alkohol und in Eisessig leichter löslich. Aus schwach verdünntem Eisessig kristallisiert die Verbindung in schön goldglänzenden, rötlich gelben Blättchen vom Schmelzp. 228°. Die Alkalisalze sind orangerot.

0,1978 g gaben 23,6 ccm N bei 18° und 745 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_6$:	Gefunden:
N	13,28	13,56 %.

Einwirkung von Methyl- und Äthylalkohol auf das Betain.

Diese Reaktion ist schon in der Einleitung besprochen worden, sie führt zu Estern der Dinitrosalicylsäure.

Die Einwirkung vollzieht sich langsam, man muß das Betain mit der 20fachen Menge Alkohol 5—6 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzen. In der Regel ist dann alles in Lösung gegangen. Der Alkohol wird teilweise verdunstet, mit Wasser verdünnt und Salzsäure zugesetzt. Die Ester scheiden sich ab und können durch Umkristallisieren gereinigt werden.

Der Methylester kristallisiert aus Methylalkohol in schönen schwach gelblichen Blättchen vom Schmelzp. 128°. Der Äthylester wurde in weißlichen Blättchen vom Schmelzp. 97° erhalten.

Beide Ester sind analysiert und genau mit Präparaten verglichen worden, die durch Nitrieren von Salicylsäuremethylester bzw. -äthylester erhalten worden waren. Die Übereinstimmung war eine vollständige.

Marburg, im März 1910.

Molekular-mechanische Theorie der anisotropen Flüssigkeiten oder der sogenannten flüssigen Kristalle;

von

Th. Rotarski.

Inhalt: I. Einleitung. 1—3. Allgemeine Kennzeichen des kristallinen Zustandes. 4. Die Entdeckung der flüssigen Kristalle. 5. Fließende Kristalle. II. Die verschiedenen Theorien der flüssigen Kristalle. 6. Die Theorie von Quincke. 7. Die Theorie von Tammann. 8. Eigene Arbeiten. III. Chemische Eigenschaften der flüssigen Kristalle. 9. Zusammenstellung der betreffenden Literaturangaben. 10. Die Homogenität der flüssigen Kristalle. 11. Resultate eigener Arbeiten. 12. Analogie mit den Nitrosoverbindungen. 13. Kristallisationsisomerie. 14. Struktur der Nitrosoverbindungen. 15. Isomerie der anisotropen Flüssigkeiten. 16. Unterschied zwischen anisotropen Flüssigkeiten und

Nitrosoverbindungen. 17. Der Molekularbau der anisotropen Flüssigkeiten. 18. Polymorphie anisotroper Flüssigkeiten. 19. Schlußbetrachtungen.

---

1. Früher umfaßte der Begriff „Kristall" feste homogene Körper[1]), der Ausdruck „fest" ist jedoch sehr dehnbar: es sind sehr harte amorphe Körper (Glas) und sehr weiche Kristalle bekannt, — daher hat man dieses Kennzeichen fallen lassen. Gegenwärtig[2]) charakterisiert man den kristallinischen Zustand durch zwei Eigenschaften: Homogenität und Anisotropie.[3])

Flüssige Kristalle sind Körper, die eine trübe oder klare doppelbrechende Schmelze geben; bei Temperaturerhöhung geht die Schmelze in eine isotrope Flüssigkeit über und klärt sich, wenn sie vorher trübe war.[4])

2. Dem einen Merkmal des kristallinen Zustandes — der Anisotropie — genügen die flüssigen Kristalle zweifellos. Das zweite Merkmal — die Homogenität — war bei den flüssigen Kristallen längere Zeit strittig; gegenwärtig wird auch sie nicht mehr bezweifelt.

3. Lehmann hat auf Grund seiner Arbeiten eine Reihe von Definitionen des Kristallzustandes vorgeschlagen:[5]) „ein

---

[1]) P. Groth, Physikalische Kristallographie, 3. Aufl., S. 245 (1895).
[2]) „ „ „ 4. Aufl., S. 3 (1905).
[3]) Die Anisotropie bezieht sich nicht nur auf optische, sondern auch auf andere Eigenschaften: Wärmeleitung, Härte, Dehnbarkeit usw.
[4]) Eine Literaturzusammenstellung findet man in den Monographien: O. Lehmann, „Flüssige Kristalle", Leipzig 1904; R. Schenck, „Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle", Leipzig, 1905; D. Vorländer, „Kristallinisch-flüssige Substanzen", Stuttgart, 1908. Nach Erscheinen der letzteren Abhandlung sind noch folgende Arbeiten veröffentlicht worden: P. Gaubert, Compt. rend. **145**, 722 (1907); R. Willstätter und M. Benz, Ber. **40**, 1583 (1907); G. Friedell, Bull. Soc. franç. Minéralog. **30**, 69 (1907); I. Mauthner, Mon. Chem. **28**, 1117 (1907); E. Bose, Physikal. Zeitschr. **9**, 169 (1908); Th. Rotarski, Ber. **41**, 865, 1994 (1908); O. Lehmann, Ann. Phys. (4) **25**, 852 (1908); Ber. der deutsch. phys. Ges. S. 406 (1908); E. Sommerfeldt, Physik. Ztschr. **9**, 234 (1908); D. Vorländer, Ber. **41**, 2033 (1908); A. Bogojawlensky u. Winogradow, Z. f. physik. Chem. **64**, 229, 251 (1908); R. Reinitzer, Ann. Phys. (4) **27**, 213 (1908); G. Wulf, Ztschr. f. Kristallogr. **45**, 209 (1908).
[5]) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, S. 137.

Kristall ist ein anisotroper Körper, welcher reversible Löslichkeit besitzt"; oder „ein Kristall ist ein anisotroper Körper, für welchen eine Sättigungskonzentration existiert," oder „welcher (in einem Lösungsmittel) ohne Änderung seiner Anisotropie zu wachsen vermag"; oder „welcher beim Übergang in eine andere Phase eine diskontinuierliche Änderung seiner Eigenschaften erfährt". Alle diese Definitionen sind sehr kompliziert; sie unterscheiden sich von der oben angeführten nicht nur der Form, sondern auch dem Wesen nach, und sind zudem nicht elementarer, sondern müssen noch erläutert werden.

4. Der erste „flüssige Kristall", das Cholesterylbenzoat, ist von Reinitzer[1]) entdeckt worden; er hat als erster beobachtet, daß dieser Körper eine trübe Schmelze gibt. Stoffe, die sich später als flüssige Kristalle erwiesen, sind schon früher dargestellt worden, z. B. im Jahre 1877 von Perkin die Methoxyzimtsäure[2]); jedoch hat weder Perkin, noch andere Forscher, die sich mit dem Studium dieses Körpers befaßten, die eigenartigen Erscheinungen des kristallinisch-flüssigen Zustandes beobachtet.[3])

5. Außer den „festen" und „flüssigen" Kristallen sind noch „fließende"[4]) bekannt. Die fließenden Kristalle unterscheiden sich[5]) von den flüssigen durch kleinere Oberflächenspannung: sie sind bloß an den Ecken und Kanten abgerundet, oder haben eine zylindrische bzw. ellipsoidale Form; jedoch vereinigen sich zwei Individuen, wenn sie in Berührung gebracht werden. Flüssige Kristalle haben, wie gewöhnliche Flüssigkeiten, keine Eigenform; gleich diesen nehmen sie nur in einem Medium gleicher Dichte Kugelform an. Es besteht also kein wesentlicher Unterschied zwischen flüssigen und fließenden Kristallen; ich werde daher bei meinen Betrachtungen zwischen diesen beiden Kategorien keinen Unterschied

---

[1]) F. Reinitzer, Mon. Chem. 9, 421 (1888); Ann. d. Phys. (4) 27, 213 (1908); O. Lehmann, Ann. d. Phys. (4) 25, 852 (1908).

[2]) W. Perkin, Journ. chem. Soc. 31, I, 408 (1877).

[3]) Th. Rotarski, Ber. 41, 1994 (1908).

[4]) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, S. 24—51; R. Schenck, Kristallin. Flüssigk., S. 127—135.

[5]) O. Lehmann, a. a. O. S. 32.

machen. Ich bemerke bloß, daß aus der Zahl der fließenden Kristalle wohl die ölsauren Salze auszuscheiden wären. Bei Einwirkung minimaler Mengen von Wasser zerfallen sie in freie Ölsäure und Alkali, worauf wohl das „Fließen" zurückzuführen ist.

II. Die verschiedenen Theorien der flüssigen Kristalle.

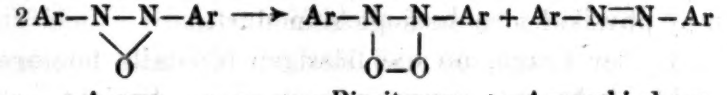
6. Zwei Forscher, Quincke und Tammann, haben versucht, die Doppelbrechung in flüssigen Kristallen vom Standpunkt der älteren Anschauungen über den kristallinen Zustand zu erklären.

Quincke nimmt zur Erklärung der in den Flüssigkeiten Lehmanns auftretenden Erscheinungen an, daß die Doppelbrechung durch sehr kleine, von Flüssigkeitshäutchen umgebene Kristalle hervorgerufen ist. Diese Voraussetzung hat nicht die Probe bestanden. Wäre die Doppelbrechung auf kleine Kristalle zurückzuführen, so müßte sie nach dem Filtrieren des untersuchten Stoffes durch ein bakteriendichtes Pukallsches Kaolinfilter verschwinden. Tammann hat jedoch gefunden, daß das Filtrat dieselben Eigenschaften, wie das unfiltrierte Präparat besaß, d. h. auch anisotrop war.

7. Nachdem Tammann gezeigt hatte, daß die Hypothese von Quincke auf einer irrtümlichen Auffassung beruht, schlug er eine andere Hypothese zur Erklärung der Anisotropie flüssig-kristallinischer Stoffe vor. Nach Tammann stammt die Doppelbrechung von der Bildung einer Emulsion beim Schmelzen. Die Emulsionen sind den flüssigen Kristallen ähnlich und besitzen eine, übrigens sehr schwache, Doppelbrechung. Da jedoch Emulsionen beim Mischen zweier Flüssigkeiten entstehen und in homogenen Systemen, soweit bis jetzt bekannt, nicht auftreten, so müßten vom Standpunkte der Emulsionstheorie die flüssigen Kristalle inhomogen bzw. ein Gemisch sein. Versuche, die ich zwecks Isolierung der Komponenten einiger flüssiger Kristalle angestellt habe, waren erfolglos und boten keine Anhaltspunkte für die vermutete Inhomogenität. Später präzisierte Tammann seine Hypothese: die flüssigen Kristalle zerfallen beim Schmelzen in zwei flüssige Komponenten, deren jede flüssig-isotrop ist; werden

sie vermischt, so entsteht eine Emulsion, ähnlich wie beim Mischen von Phenol und Wasser. Einige wenige Beispiele eines analogen reversiblen Zerfalls beim Schmelzpunkt sind bekannt.[1])

8. Zu ähnlichen Anschauungen gelangte ich bei der Untersuchung von Azoxyverbindungen.[2]) Es erwies sich, daß die anisotrop-flüssigen Azoxyverbindungen in ihren Eigenschaften sich wesentlich von den gewöhnlichen Azoxyverbindungen unterscheiden und in einiger Hinsicht den Bisnitrosilen, in anderer den Azoverbindungen näher stehen; daraus schloß ich, daß die flüssig-kristallinischen Azoxyverbindungen aus diesen beiden Komponenten zusammengesetzt sein könnten:



Azoxy- = Bisnitroso- + Azoverbindung.

Um diese Vermutung an einem Beispiele zu prüfen, wäre ein Bisnitrosil mit der entsprechenden Azoverbindung zusammenzuschmelzen: das Produkt müßte eine kristallinisch-flüssige Azoxyverbindung sein.

Trotz aller Bemühungen ist es mir nicht gelungen, das noch unbekannte Bisnitrosoanisol herzustellen: immer erhielt ich statt seiner Azoxyanisol. Ebenso erfolglos waren meine Versuche, durch Zusammenschmelzen verschiedener Verbindungen eine kristallinisch-flüssige Methoxyzimtsäure zu erhalten. Die Hypothese, daß beim Schmelzen die flüssigen Kristalle in zwei Stoffe zerfallen, die miteinander eine Emulsion geben, konnte also nicht durch synthetische Versuche gestützt werden.

III. Chemische Eigenschaften der flüssigen Kristalle.

9. Die physikalischen Eigenschaften der anisotropen Flüssigkeiten sind eingehend von Lehmann und Schenck studiert worden; die chemischen Eigenschaften sind am ergiebigsten von Vorländer untersucht, der viele neue und interessante Einzelheiten mitgeteilt hat, jedoch keine definitive Erklärung gibt. Vorländer hat unter anderem gefunden[3]), daß durch

[1]) R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten, S. 23.
[2]) Th. Rotarski, Ber. 41, 865 (1908).
[3]) D. Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen, S. 40.

Mischung isotrop-flüssiger Komponenten flüssig-kristallinische Körper erhalten werden können; dieser Umstand spräche zugunsten der Emulsionstheorie Tammanns (in ihrer ursprünglichen Fassung), die jedoch, beiläufig bemerkt, von Tammann selbst aufgegeben ist. In den Arbeiten, die sich mit der chemischen Deutung der flüssig-kristallinischen Erscheinungen befassen, fehlen leider jegliche Analogien mit anderen, näher studierten Erscheinungen.

Im Laufe einiger Jahre habe ich mich mit der chemischen Charakterisierung der anisotropen Flüssigkeiten beschäftigt und darauf hingewiesen, daß die Erscheinung des flüssig-kristallinen Zustandes eher durch chemische Eigenschaften (z. B. Struktur), als durch physikalische bedingt sein dürfte.

10. In der Frage, ob die flüssigen Kristalle homogen sind oder nicht, habe ich meine ursprüngliche Ansicht geändert. Früher nahm ich an[1]), daß die Trübung der Schmelze auf Beimengungen zurückzuführen sei, die sich bei Darstellung der betreffenden Substanzen bilden; zu dieser Anschauung gelangte ich durch Versuche, in denen es mir glückte, den Schmelz- und Klärungspunkt eines Präparates zur Koinzidenz zu bringen. Das Azoxyanisol gibt bei 115° eine trübe doppelbrechende Schmelze, die bei 137° klar wird; erwärmt man eine ätherige Lösung des Präparates mit Salzsäure, die ja gewöhnlich Azoxyverbindungen nicht angreift, so entsteht ein Niederschlag, der erst bei 137°, aber dann ganz klar schmilzt;[2]) diesen Stoff hielt ich für eine Komponente des Azoxyaniols, jedoch erwies sich später, daß er Chlor enthält, also durch Einwirkung von Salzsäure auf Azoxyanisol entstanden ist. Gegenwärtig habe ich mich überzeugt[3]), daß mit wenigen Ausnahmen[4]) die anisotropen Flüssigkeiten homogene Stoffe sind, deren Eigenschaften sich nach Umkristallisieren bzw. Destillieren nicht ändern.

11. Folgende Untersuchungen und Überlegungen führten mich zu neuen Anschauungen über das Wesen des flüssig-

---

[1]) Ann. Phys. (4) 4, 527 (1901); 8, 105 (1902); Ber. 36, 3158 (1903).

[2]) Ann. de l'Inst. Polytechn. Pétersbourg, 7, 128 (1907).

[3]) Ber. 41, 865, 1994 (1908).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 54, 353 (1906); Journ. russ. chem. Ges. 38, 782 (1906).

kristallinischen Zustandes. Der Übergang einer anisotropen Flüssigkeit in eine isotrope kann nicht, wie ich schon früher nachgewiesen habe, mit gewöhnlicher Schmelzung[1]) verglichen werden; beim Studium der Versuchsbedingungen, unter denen Azoxyverbindungen erhalten werden[2]), habe ich parallel Azoxyverbindungen, die eine anisotrope Schmelze geben und Azoxyverbindungen, die isotrop schmelzen, untersucht.[3]) Es erwies sich, daß diese beiden Klassen von Verbindungen sich in vielen Eigenschaften bedeutend unterscheiden. Die anisotrop-flüssigen Azoxyverbindungen schließen sich näher den tertiären Bisnitrosilen Baeyers[4]) an, die, wie Gundlach[5]) nachgewiesen hat, mit den entsprechenden Nitrosoverbindungen identisch sind. Diese Ähnlichkeit bewog mich zur Annahme, daß zwischen den rätselhaften Erscheinungen des anisotrop-flüssigen Zustandes und den eigentümlichen Eigenschaften der farblosen Nitrosoverbindungen, die eine grüne bzw. blaue Schmelze geben, ein enger Zusammenhang besteht.

12. Zur Klärung der strittigen Frage über die Natur der flüssigen Kristalle mußte die Ursache der erwähnten Eigentümlichkeit der Nitrosoverbindungen aufgeklärt werden. Diese beiden, auf den ersten Blick grundverschiedenen Erscheinungen können erklärt werden, wenn man folgendes Postulat annimmt: „die Attraktion der Bestandteile des Moleküls zum Zentrum wächst bei Erniedrigung und vermindert sich bei Erhöhung der Temperatur."

13. Beide Klassen von Verbindungen, die Nitrosoverbindungen und die anisotropen Flüssigkeiten, erleiden bei Temperaturänderungen isomere Umlagerungen, die auf Änderungen der Zentralanziehungskraft hinauslaufen. Für diese Art Isomerie scheint mir der Name „Kristallisationsisomerie" am treffendsten, da die Umwandlung hier durch Kräfte hervorgerufen wird, die am deutlichsten bei der Kristallisation auftreten und beim Schmelzen verschwinden. Die alte Bezeich-

---

[1]) Ann. Phys. (4) **17**, 185 (1905).

[2]) Journ. russ. chem. Ges. **37**, 569 (1905).

[3]) Ber. **41**, 865 (1908).

[4]) A. Baeyer, Ber. **28**, 650 (1895).

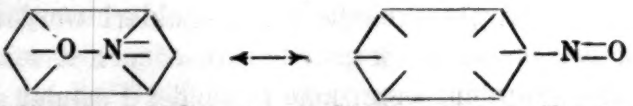
[5]) Gundlach, Über die konstitutionelle Identität von Nitroso- und Bisnitrosylverbindungen. Dissertation, Erlangen 1995.

nung „Kristallisomerie“ bleibt dann für die Arten der Isomerie erhalten, die an Körpern im kristallinischen Zustande zur Erklärung der verschiedenen Modifikationen angenommen wird.

14. Versuchen wir nun, mittels unseres Postulates das Schmelzen farbloser Nitrosoverbindungen zu gefärbten Flüssigkeiten zu erklären.

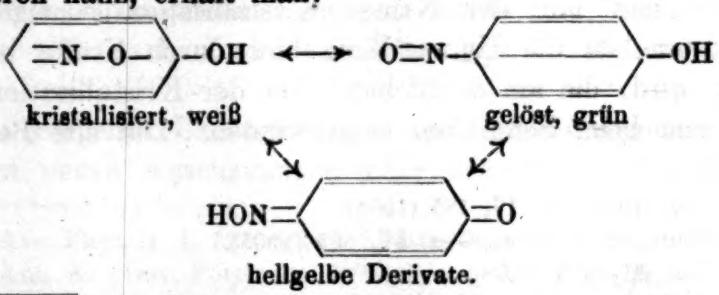
Gegenwärtig sind verschiedene Gründe dieser abnormen Schmelzerscheinung angegeben worden. Es ist die Ansicht ausgesprochen worden[1]), daß die Nitrosoverbindungen im kristallinischen Zustande aus doppelten, im flüssigen aus einfachen Molekülen bestehen.

Nach anderen Autoren ist der Farbwechsel beim Schmelzen von Nitrosoverbindungen auf Änderungen der Bindung der Gruppe —NO— zurückzuführen. Je nachdem, wo die Doppelbindung sich befindet, ob man es mit =N—O— oder —N=O zu tun hat, ist die Verbindung farblos oder gefärbt, denn nur die Gruppe —N=O ist ein Chromophor. Nach dieser Theorie erhalten wir folgende Schaubilder für kristallisiertes und flüssiges Nitrosobenzol:



kristallisiertes, weißes ⟷ flüssiges, grünes Nitrobenzol.

Eine derartige Isomerie wird jetzt schon für viele Verbindungen angenommen; so für p-Nitrosophenol die Formel $O{=}N{-}C_6H_4{-}OH$ und die Formel des Chinonoxims[2]) $O{:}C_6H_4{:}N{-}OH$; beide Formeln stellen einen Spezialfall der beschriebenen Umgruppierung vor, denn, vorausgesetzt, daß Nitrosophenol, analog dem Nitrosobenzol, in zwei Formen existieren kann, erhält man:



kristallisiert, weiß — gelöst, grün

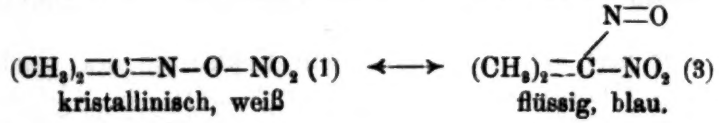
hellgelbe Derivate.

[1]) J. Schmidt, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. Bd. 8, H. 11, S. 419 (1903).

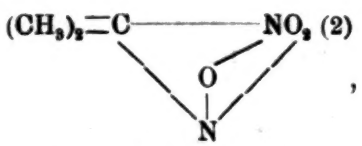
[2]) V. Meyer u. Jacobsen, Lehrb. d. org. Chem. II, 1, 386, 456 (1902).

Über die Gründe einer derartigen Umgruppierung sind bis jetzt keine Angaben gemacht worden. Meines Erachtens wird durch die Temperaturänderung eine Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Attraktion hervorgerufen, die, nach meinem Postulat, einen Stellungswechsel der Gruppe —NO— nach sich zieht.

In ähnlicher Weise läßt sich auch das Schmelzen der farblosen Pseudonitrile der Fettreihe[1]) zu gefärbten Flüssigkeiten erklären. So hätte man für Isopropylpseudonitrol:

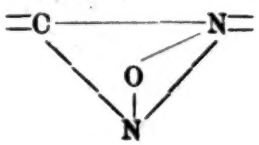


Statt der Formel (1) scheint mir zweckentsprechender die Formel (2):



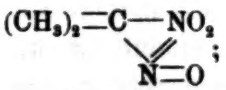
,

da dann das Molekül nicht, bei Umlagerung in (3), in zwei Teile zerfallen muß, wie es bei Formel (1) der Fall ist. Wir haben eine volle Analogie mit den aromatischen Nitrosoverbindungen, wenn wir das Sauerstoffatom innerhalb des beim Schmelzen zerfallenden Kernes:



uns denken.

Statt Formel (3) könnte eine andere Formel gewählt werden:



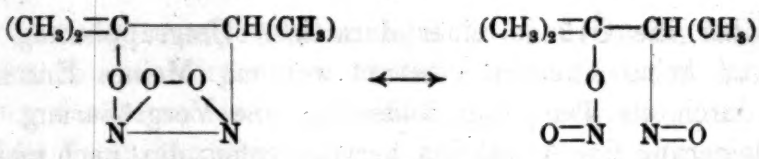
;

der Kern zerfällt nicht beim Schmelzen und die Ursache der Färbung im flüssigen Zustande tritt deutlicher hervor. Bei solcher Schreibweise erhält Trimethyläthylennitrosit[2]) die Formel:

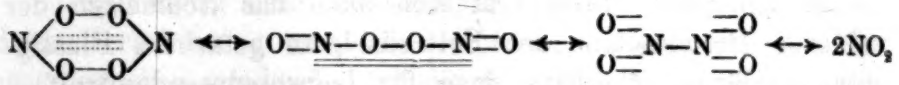
---

[1]) V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrbuch der organ. Chem. I, 1, 411 (1906).

[2]) J. Schmidt, a. a. O., S. 419.

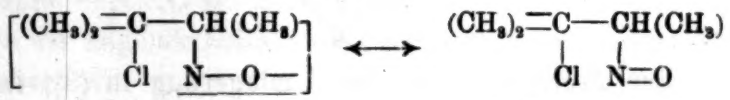


In ähnlicher Weise kann auch die Farbe des flüssigen Stickstoffdioxyds gedeutet werden:



kristallin., weiß ⟷ flüssig, gelb, versch. Nuancen ⟷ Gas, dunkelbraun.

Leider läßt sich die angeführte Erklärung der Farbänderung durch Übergang der Gruppe =N—O— in die chromophore Gruppe —N=O nicht ohne weiteres auf alle Nitrosoverbindungen ausdehnen; in einigen Fällen kann man sich den Vorgang nicht ohne Polymerisation vorstellen, z. B. beim Trimethyläthylennitrosochlorid [1]):

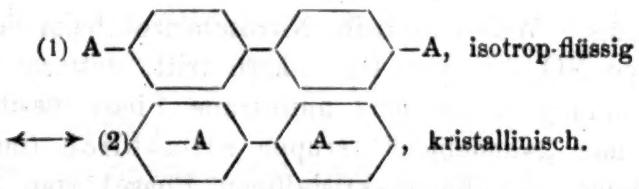


kristallinisch, weiß — flüssig, blau.

15. Wenden wir uns nun zu den anisotropen Flüssigkeiten. Die chemischen Vorgänge, die sich in ihnen abspielen, müssen so gedeutet werden, daß dabei: 1. der Grund der Erscheinungen mit anderen, näher studierten Erscheinungen in Zusammenhang steht, und für alle flüssigen Kristalle derselbe ist, und 2. die Erklärung dieses Phänomens Hinweise darüber enthält, warum einige Verbindungen anisotrope Schmelzen geben, andere dagegen zu isotropen Flüssigkeiten schmelzen.

Der ersten Bedingung genügt die Analogie zwischen der Anisotropie einiger Verbindungen und der Färbung einiger Nitrosoderivate. Das abnorme Schmelzen der flüssigen Kristalle kann ebenso erklärt werden, wie die Farbänderung beim Kristallisieren einiger Nitrosoverbindungen, nämlich durch Eintritt eines außerhalb des Benzolkerns befindlichen Atomkomplexes in den Kern, bei Vergrößerung der Attraktion zum Zentrum:

[1]) J. Schmidt, a. a. O., S. 420.



Ein Beispiel dafür, daß unter dem Einfluß der Anziehung zu denjenigen Atomkomplexen, welche die größere Masse besitzen, die Atome in dem Molekül sich umlagern und dabei die bestehenden Bindungen gelöst werden können, haben wir im Azophenyläthyl, das in kalter konzentrierter Schwefelsäure in Acetaldehydphenylhydrazon übergeht:

$$CH_3.CH_2.N{=}N.C_6H_5 \longrightarrow CH_3.CH{=}N.NH.C_6H_5.$$ [1])

Ähnliche Umlagerungen sind für eine Reihe Verbindungen bekannt, so die Umwandlung der Azoxy- in Oxyazoverbindungen, wobei ein Sauerstoffatom in den Benzolkern eintritt:

$$C_6H_5{-}N(O){-}N{-}C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}OH.$$

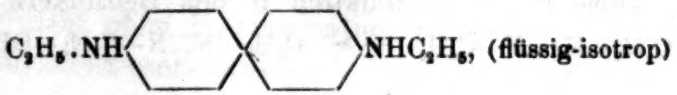
Schenck[2]) hat gezeigt, daß die anisotropen Flüssigkeiten im aniso- sowie isotropen Zustande die gleiche Molekulargröße haben, d. h. bei der Phasenänderung keine Polymerisation vor sich geht. Das Molekulargewicht der beiden flüssigen Phasen wurde nach der Methode der kapillaren Steighöhen (Ramsay-Eötvös) bestimmt.

16. Wenn wir die Anschauungen, die wir uns von dem Schmelzprozeß einiger Nitrosoverbindungen gebildet haben, auf anisotrope Flüssigkeiten ausdehnen wollen, so hätten wir uns zuerst zu orientieren, welche Verbindungen anisotrope Schmelzen geben, und warum nur diese und nicht auch andere Verbindungen die genannte Anomalie zeigen.

Vor Beantwortung dieser Fragen betrachten wir die Vorgänge, unter welchen, unseres Erachtens, die anisotrop-flüssige Phase auftritt. Jeder Kristall hat einen für alle Moleküle des Kristalles gemeinsamen Attraktionspunkt, den Schwerpunkt des Kristalles: bevor diese Attraktion eintritt, d. h. vor der Kristallisation, vergrößert sich dank der Temperaturerniedrigung die Attraktion eines jeden Moleküls zum Schwerpunkt

[1]) Ber. 29, 793 (1896).
[2]) R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten, S. 112.

des Moleküls. Während beim Nitrosobenzol beim Schmelzen die Gruppe NO aus dem Benzolkern tritt, entfernt sich bei den Verbindungen, die eine anisotrope Phase besitzen, die entsprechende „wandelnde" Gruppe allmählich (im ganzen Zustandsgebiet der flüssig-kristallinen Phase) vom Zentrum des Moleküls, um beim Übergang der Anisotropie in Isotropie ganz aus dem Benzolkern zu treten. Bei den Nitrosoverbindungen wird die Gruppe NO nur schwach vom Schwerpunkt des Moleküls angezogen, da das Molekül klein ist; gleichzeitig mit dem Schmelzen hört die Attraktion auf. Bei den sogen. flüssigen Kristallen, die ein großes Molekulargewicht besitzen, dauert die Anziehung des Atomkomplexes zum Zentrum des Moleküls auch nach dem Schmelzen an, wenigstens teilweise; wir haben z. B. für Diäthylbenzidin:

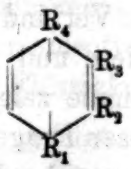


(flüssig-isotrop)

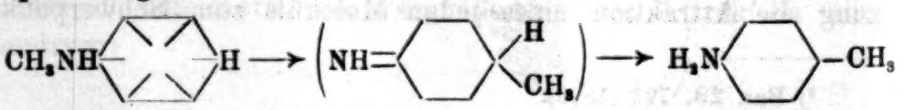
und

, (anisotrop-flüssig).

17. Nur Para-Verbindungen sind anisotrop-flüssig; in der Parareihe liegen die Attraktionslinien der Substituenten R_1 und R_4 zum Zentrum des Kernes in der Ebene, in welcher die Kohlenstoffatome 1 und 4 undulieren können, ohne daß eine Lösung der Bindungen stattfindet, wie folgende Zeichnung zeigt; für die Para-Verbindung wurde die Chinonformel gewählt:



Die Wechselwirkung der Gruppen R_1 und R_4 äußert sich darin, daß die Gruppen bestrebt sind, eine stabile Lage einzunehmen und der eine Substituent bzw. ein Teil des Substituenten sich zum anderen hinbewegen kann, wie folgende Beispiele zeigen:



Methylanilin p-Toluidin.

$$\underset{\text{Phenylhydrazin}}{NH_2.NH.C_6H_5} \longrightarrow \underset{\text{p-Phenylendiamin}}{H_2N.C_6H_4.NH_2}$$

$$\underset{\text{Diacetanilid}}{(CH_3.CO)_2N.C_6H_5} \longrightarrow \underset{\text{Acetylamidoacetophenon.}}{CH_3.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_3}$$

Diese Umlagerung tritt sehr deutlich beim Nitrotoluol zu Tage, welches bei der Reduktion Amidobenzaldehyd[1]) gibt:

$$NO_2.C_6H_4.CH_3 + H_2 = H_2N.C_6H_4.COH + H_2O = \left\langle \begin{matrix} -N{=}CH- \\ \hline \end{matrix} \right\rangle + 2H_2O.$$

Durch ähnliche Umgruppierungen könnte die Änderung der Molekularstruktur einiger flüssiger Kristalle erklärt werden, z. B. des Diäthylbenzidins:

$$\left\langle \begin{matrix} {=}NHC_2H_5- \\ \hline \end{matrix} \right\rangle - \left\langle \begin{matrix} -C_2H_5NH{=} \\ \hline \end{matrix} \right\rangle, \text{ kristallinisch,}$$

$$\left\langle \begin{matrix} -NH.C_2H_5 \\ \hline \end{matrix} \right\rangle - \left\langle \begin{matrix} C_2H_5-NH \\ \hline \end{matrix} \right\rangle, \text{ anisotrop-flüssig,}$$

$$C_2H_5-NH\left\langle \begin{matrix} \\ \hline \end{matrix} \right\rangle - \left\langle \begin{matrix} \\ \hline \end{matrix} \right\rangle NH-C_2H_5, \text{ isotrop-flüssig.}$$

Zwanglos läßt sich aber diese Erklärung der Änderung der Struktur flüssiger Kristalle nicht in allen Fällen anwenden: ich ziehe daher eine andere einfachere Erklärung vor.

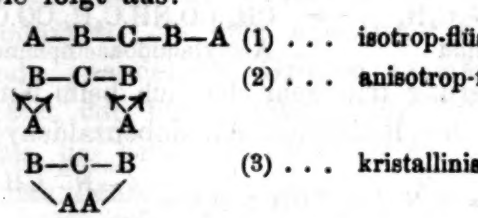
Einige Para-Verbindungen sind anisotrop-flüssig, andere nicht; so ist Diäthylbenzidin anisotrop-flüssig, Dimethylbenzidin aber nicht. Es scheint, daß die beim Abkühlen auftretende Zentralattraktion nicht nur von der Größe des Moleküls, sondern auch von der Größe der angezogenen Gruppe abhängt; nimmt man an, daß die Anziehung mit der Masse in einem gewissen Zusammenhang steht, so wird es verständlich, warum bei Substitution von H durch $CH_3.COO$ aus normal schmelzendem Oxybenzalazin und Oxyzimtsäure anisotrop-flüssige Derivate[2]) erhalten werden: die Gruppe $CH_3.COO$ wird stärker vom Zentrum angezogen, als das Wasserstoffatom. Damit aber die Möglichkeit des Auftretens einer anisotrop-flüssigen Phase vorliegt, genügt es nicht, einen genügend großen Substituenten in der Para-Stellung zu haben: der Substituent muß außerdem eine bestimmte Struktur haben.

---

[1]) Geigy, Patentschrift 86874 (1805).

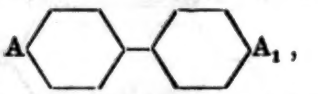
[2]) D. Vorländer u. J. Hulme, Ber. 39, 807 (1906).

18. Drücken wir die verschiedenen Zustände eines flüssigen Kristalls wie folgt aus:

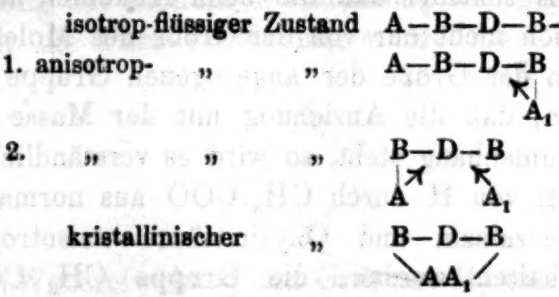


so erscheint das Schmelzen zu einer anisotropen Flüssigkeit als Übergang des Komplexes A aus der syn-Stellung (3) in die anti-Stellung (1), vom Schwerpunkt des Moleküls C gerechnet. Diese Umlagerung ist dem Eintritt der außerhalb des Benzolkernes befindlichen Nitrosogruppe in den Kern analog.

Bei anisotrop-flüssigen Verbindungen, deren Benzolkerne durch verschiedene Radikale substituiert sind, z. B.:



kann der Übergang aus der syn- in die anti-Stellung allmählich sich vollziehen, je nach der Größe der Komplexe und der Temperaturänderung. Wird die Temperatur erniedrigt, so nähert sich dem Zentrum, d. h. geht aus der Anti- in die syn-Stellung über, zuerst der Komplex mit größerer Masse. Schematisch läßt sich das, wie folgt, ausdrücken:



Auf diese Weise könnte die Polymorphie anisotroper Flüssigkeiten[1]) erklärt werden.

In einigen Fällen könnte der nicht gleichzeitige Übergang beider substituierenden Gruppen (A und A_1) aus der syn- in die anti-Stellung auch darauf zurückgeführt werden, daß A oder A_1 an und für sich in der syn- und anti-Form

[1]) D. Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen, S. 35.

existieren und in die bzw. andere Form bei Temperaturänderung übergehen kann, z. B. die Fumar- und Maleinsäure. Charakteristisch für derartige Verbindungen ist die Gruppe —CH=CH—, überhaupt eine Gruppe mit Doppelbindung, die das Zentrum vorstellt, um welches sich die Moleküle beim Übergang aus der syn- in die anti-Stellung drehen. Schematisch läßt sich dieser Fall folgendermaßen ausdrücken:

isotrop-flüssiger Zustand $A-B-D-B-CH=CH-A_1$

1. anisotrop- „ „

$$A-B-D-B-CH=CH \quad (|\ A)$$

2. anisotrop- „ „

$$A-B-D-B-CH \quad (\|\ A_1-CH)$$

3. „ „ „

$$A-B-D-B \quad (|\ A_1-CH=CH)$$

kristallinischer „

$$B\text{——}D\text{——}B \quad (\diagdown A,\ |\ A_1-CH=CH)$$

19. Die in dieser Arbeit entwickelte molekular-mechanische Theorie wäre glänzend bewiesen, wenn es gelänge, eine Nitrosoverbindung zu finden, die im Kristallzustande farblos eine anisotrope Schmelze gäbe, die erst beim Übergang in den isotropen Zustand sich grün oder blau färben würde.

Die physikalischen Eigenschaften, sowie die Stereochemie der anisotropen Flüssigkeiten gedenke ich in einer besonderen Arbeit zu behandeln.

Petersburg, Januar 1909.

Über die Einwirkung des Cyankaliums auf Isobutyraldehyd[1]);

von

K. Taipale.

L. Kohn[2]) hat gezeigt, daß das Cyankalium auf aliphatische Aldehyde aldolisierend einwirkt, und daß es von der Natur des entstandenen Aldols abhängt, ob und wie das Cyankalium weiter einwirkt. So bekam er aus Propionaldehyd und Valeral die entsprechenden Aldole und aus Acetaldehyd das Acetaldol und ein höheres Kondensationsprodukt. Bei der Einwirkung einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Cyankalium auf Isobutyraldehyd resultierte bei ihm aber eine stickstoffhaltige kristallinische Substanz $C_9H_{18}NO_2$, welche er für das Cyanhydrin des Isobutyraldols hielt.

L. Claisen[3]) hat die Einwirkung einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Cyankalium auf Acetaldehyd und Isobutyraldehyd studiert. Dabei erhielt er bei Acetaldehyd das Acetaldol in einer Ausbeute von 40—45 % der Theorie, als er den Versuch bei niederer Temperatur ausführte, und bei Isobutyraldehyd denselben kristallinischen Körper $C_9H_{18}NO_2$, dem er aber die Formel eines Imidoäthers zuerteilte.

Es wurde nun die Einwirkung von Cyankalium auf Isobutyraldehyd in Abwesenheit von Wasser untersucht, da es von vornherein höchst wahrscheinlich war, daß die Verbindung $C_9H_{18}NO_2$ ihre Entstehung der Hydrolyse des Cyankaliums verdankt. Die Versuche wurden mit reinem Isobutyraldehyd, sowie mit Isobutyraldehyd in ätherischer und alkoholischer Lösung ausgeführt.

Aus diesen Versuchen ergab sich, daß Cyankalium auf Isobutyraldehyd in Abwesenheit von Wasser ebenso einwirkt, wie auch auf andere aliphatische Aldehyde, und daß seine Ein-

---

[1]) Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 41, 815—832.
[2]) Mon. Chem. 19, 519 (1898).
[3]) Ann. Chem. 306, 328 (1899).

wirkung analog der ist, welche die Kondensationsmittel von alkalischem Charakter auf den Isobutyraldehyd ausüben. Es bildet sich nämlich zuerst das Aldol, welches weiter mit einem Mol. Isobutyraldehyd zu Oktoglykolisobutyrat kondensiert wird:

$$(CH_3)_2CH.CH(OH)C.(CH_3)_2CHO + (CH_3)_2CHCHO =$$
$$(CH_3)_2CH.CH(OH)C(CH_3)_2CH_2OCOCH(CH_3)_2.$$

So weit geht die Reaktion, wenn das Cyankalium mit reinem Isobutyraldehyd oder mit demselben in ätherischer Lösung zusammengebracht wird. — In alkoholischer Lösung reagiert aber das entstandene Oktoglykolisobutyrat mit dem Lösungsmittel, und es resultiert Oktoglykol selbst in einer Ausbeute von 75—80 % der Theorie. — Die Bildung des Oktoglykols muß auf eine doppelte Umsetzung zwischen dem Oktoglykolisobutyrat und Alkohol, welcher als Lösungsmittel diente, unter dem Einfluß des Cyankaliums zurückgeführt werden:

$$(CH_3)_2CHCH(OH)C(CH_3)_2CH_2O.COCH(CH_3)_2 + R.OH =$$
$$(CH_3)_2CH.CH(OH)C(CH_3)_2CH_2.OH + R.O.CO.CH(CH_3)_2.$$

Eine solche Annahme wird durch die Bildung des Isobuttersäureesters desjenigen Alkohols, welcher als Lösungsmittel diente, sowie durch die unten angeführten Versuche XV, XVI und XVII bestätigt.

Sie wird auch durch analoge Beobachtungen über den Austausch von Alkoholradikalen unter dem Einfluß der Alkoholate von Kalium und Natrium gerechtfertigt. Hier sei nur auf die Arbeiten von Purdie[1]) und Marshall hingewiesen, welche gefunden haben, daß die Äthylester der Fumar-, Zimt- und Oxalsäure unter Einwirkung von ganz geringer Menge Natrium- oder Kaliumalkoholat mit Methylalkohol in die entsprechenden Methylester übergeführt werden. Ebenso verläuft, nach ihren Angaben, die Reaktion zwischen Methyl-, Äthyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol und ihren Essigsäureestern.

---

[1]) Ber. 20, 1555 (1887); Journ. chem. Soc. 47, 860; 51, 627. Weitere Angaben diesbezüglich s. Ann. Chem. 231, 229; 234, 150; Ber. 20, 3057, Anm.; 20, 3323; 20, 646.

Experimenteller Teil.

1. Reaktion von Cyankalium und Isobutyraldehyd ohne Lösungsmittel.

Der Isobutyraldehyd wurde nach dem Verfahren von W. Ipatjew dargestellt. Das rohe Produkt wurde durch Polymerisation, Trocknen über Chlorcalcium und mehrmaliges Fraktionieren gereinigt. Für die Versuche wurde die Fraktion 63,5°—64° angewandt. Als Cyankalium diente die beste von den im Handel vorhandenen Marken (Kahlbaum). Seine Reinheit wurde durch Titration mit Silbernitratlösung geprüft.

Versuch I. 25 g Isobutyraldehyd wurden mit 2 g Cyankalium zusammengebracht. Die Reaktion verläuft sehr heftig, so daß für eine gute Kühlung gesorgt werden muß. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt noch etwa 10 Stunden lang bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches im Wasserbade erwärmt; es war dann ein farbloses, sehr zähflüssiges Öl. Das Cyankalium fand sich zum größten Teil unverändert vor. Das Öl wurde vom letzteren abgegossen und mit trockenem Äther versetzt. Dabei fiel ein Niederschlag in weißen Flocken aus. Derselbe wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Er hat sich als isobuttersaures Kalium erwiesen.

Der Niederschlag wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt, die freigemachte Isobuttersäure mit Wasserdampf überdestilliert und das Calciumsalz analysiert.

0,0938 g bei 107° getrockneten Salzes gaben 0,0248 g CaO.
0,1072 g gaben 0,0281 g CaO.

	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2Ca$:	Gefunden:	
CaO	26,17	26,44	26,21 %.

Die ätherische Lösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Dabei zeigte es sich, daß bei 14—16 mm die Destillation unter Zersetzung vor sich ging, was wohl auf die Bildung des Aldols hinweist, welches schwer zu destillieren ist. Erst nachdem die Hauptmenge des Aldols sich zersetzt hatte, stellte sich ein Druck von 9—10 mm ein und es wurde eine Hauptfraktion 117°—127° ca. 9 g) erhalten. Brauchbar und Kohn[1]) geben für das

[1]) Mon. Chem. 19, 23.

Oktoglykolisobutyrat die Siedetemperatur 127° bei 14 mm Druck an.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes zeigte, daß diese Fraktion noch etwas von dem unzersetzten Aldol enthielt (gef. 193, 194 und 193, ber. für $(C_4H_8O)_3$ — 216 und für $(C_4H_8O)_2$ — 144). Daher wurde sie noch einmal unter gewöhnlichem und vermindertem Druck fraktioniert. Es wurde eine Fraktion von 127°—129° bei 14 mm Druck erhalten. Die Analyse stimmte mit der Formel C_4H_8O überein.

0,131 g Substanz gaben 0,1305 g H_2O und 0,3184 g CO_2.
0,15605 g Substanz gaben 0,1544 g H_2O und 0,3788 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	66,66	66,29	66,29 %
H	11,12	11,07	11,00 „ .

Die Verseifung mit titrierter methylalkoholischer Natronlauge zeigte, daß in dem Körper das Oktoglykolisobutyrat vorliegt.

1 ccm NaOH = 0,003079 g Na. 0,1482 g Subst. verbrauchten 5,95 ccm NaOH, entsprechend 0,0617 g Isobuttersäure. 0,1245 g Subst. verbrauchten 6,68 ccm NaOH, entsprechend 0,0785 g Isobuttersäure.

	Berechnet für $(C_4H_8O_2)_3$:	Gefunden:	
Isobuttersäure	40,77	41,64	41,36 %.

Aus den Produkten der Verseifung wurde das Oktoglykol mit dem Schmelzp. 52°, sowie die Isobuttersäure, deren Calciumsalz analysiert wurde, isoliert.

Die Ausbeute an Oktoglykolisobutyrat betrug bei diesem Versuche ca. 40 % der Theorie. Sie hängt, wie die Versuche II und III gezeigt haben, von der Temperatur ab, bei der die Reaktion verläuft. Bei niedrigerer Temperatur vermindert sich die Menge des gebildeten Esters und umgekehrt.

Versuch II. 25 g Aldehyd und 2 g Cyankalium wurden unter Vermeidung jeglicher Kühlung zusammengebracht. Nach Beendigung der Reaktion wurde etwa 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Erhalten 12 g der Fraktion 132°—135° bei 15—16 mm Druck, was eine Ausbeute von 50 % der Theorie ausmacht.

Versuch III. 50 g Aldehyd und 5 g Cyankalium wurden unter starker Kühlung in Reaktion gebracht. Die Reaktionsmasse wurde dann während längerer Zeit sich selbst überlassen, bis sie dickflüssig geworden war und sich kein Aldehydgeruch wahrnehmen ließ. Erhalten 6 g der Fraktion 122°—127° unter 12—14 mm Druck, was nur eine Ausbeute von 12 % der Theorie bedeutet.

Daß bei der Einwirkung des Cyankaliums auf Isobutyraldehyd Aldol gebildet wird, welches wegen seiner leichten Zersetzbarkeit schwer zu isolieren ist, zeigen die Versuche IV

und V. In diesen Versuchen wurde das Aldol einmal in sein Oxim, das andere Mal in die entsprechende Oxysäure übergeführt.

Versuch IV. 50 g Aldehyd und 5 g Cyankalium wurden bei mäßiger Kühlung zusammengebracht. Die Reaktionsmasse wurde während vier Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Dann wurde die Masse mit 25 g salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge von Natriumcarbonat in wäßrig-alkoholischer Lösung behandelt. Aus den Reaktionsprodukten wurden zwei Fraktionen ausgeschieden: 126° bis 128° und 128°—130° bei 11—12 mm Druck. Nach Franke[1]) siedet das Isobutyraldoxim bei 140° unter 16 mm Druck. Die Stickstoffbestimmung stimmte auf die Formel $C_8H_{17}O_2N$.

0,0973 g der Fraktion 126°—128° gaben 5,0 ccm N bei 21° und 762 mm.

0,1044 g der Fraktion 128°—130° gaben 5,5 ccm N bei 22° und 768 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
N	8,81	8,6	8,95 %.

Versuch V. Die wie im vorhergehenden Versuche dargestellten Reaktionsprodukte wurden mit Kaliumpermanganat in der Kälte oxydiert. Dabei muß nach Brauchbar[2]) das Aldol zur Säure $(CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2CO_2H$ mit dem Schmelzp. 92° oxydiert werden. Tatsächlich wurde auch diese Säure vom Schmelzp. 93°—94° erhalten.

Die Produkte der Einwirkung des Cyankaliums auf Isobutyraldehyd sind demnach folgende: Aldol, Oktoglykolisobutyrat und in geringer Menge das Kaliumisobutyrat.

2. Einwirkung von Cyankalium auf Isobutyraldehyd in ätherischer Lösung.

Die Einwirkung von Cyankalium auf Isobutyraldehyd in ätherischer Lösung verläuft ganz analog der ohne Lösungsmittel. Es bildet sich nämlich das Isobutyraldol, der Isobuttersäureester des Oktoglykols und etwas von dem Kaliumsalze der Isobuttersäure. Die Hauptmenge des Cyankaliums bleibt unverändert.

So haben sich aus 50 g Aldehyd, in 200 g absolutem Äthyläther gelöst, und 2 g Cyankalium (Versuch VII) 17 g der Fraktion 128°—130° unter 14 mm Druck gebildet, was eine Ausbeute von 35 % der Theorie ausmacht. Die Bestimmung des Molekulargewichtes zeigte, daß die Fraktion noch etwas von dem Aldol enthielt (erhalten wurde 204, 197 anstatt der berechneten 216). Daher wurde sie noch einmal der fraktionierten

[1]) Mon. Chem. 17, 672. [2]) Mon. Chem. 17, 646.

Destillation unterworfen. Die Hauptfraktion hatte dann einen Siedepunkt von 249°—252° bei 775 mm Druck. Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Siedemethode ergab, daß in der Fraktion reines Oktoglykolisobutyrat vorlag:

Substanz	Äthergew.	Temp.-Erhöhung	M gef.
0,2671 g	12,693 g	0,205°	216,6
0,2101 g	13,14 g	0,155°	217,7
0,3300 g	12,19 g	0,265°	215,9

Berechnet M für $(C_4H_8O)_3$: 216.

Das Aldol wurde ebenso, wie in den vorhergehenden Versuchen durch Überführung in das Oxim konstatiert.

3. Einwirkung von Cyankalium auf Isobutyraldehyd in alkoholischer Lösung.

a) Äthylalkohol als Lösungsmittel.

Äthylalkohol wurde über Kalk getrocknet und mehrere Male über demselben destilliert.

Versuch XI. Zu einer Mischung von 10 g Cyankalium und 500 g Äthylalkohol wurden allmählich 100 g Aldehyd zugegeben. Dabei erwärmte sich die Flüssigkeit ganz beträchtlich. Nach etwa 25stündigem Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade resultierte eine gelbliche Flüssigkeit von schwach esterartigem Geruche. Alles Cyankalium war in Lösung gegangen.

Nach Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand fraktioniert. Gesammelt wurden zwei Fraktionen: 1. 80°—90° und 2. 90°—110°. Das weitere Fraktionieren wurde durch die teilweise Zersetzung der Reaktionsprodukte gestört. Daher wurde der Rückstand, der nach dem Erkalten fest geworden war, mit absolutem Äther behandelt. Es hinterblieb ein weißer Niederschlag, der von der gelb gefärbten ätherischen Lösung abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Die Menge desselben betrug 15 g (Rückstand A).

Die ätherische Lösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand unter 16—17 mm Druck fraktioniert. Die Hauptfraktion, welche bei 115°—120° (117°—118°), destillierte, war kristallinisch. Sie ist leicht löslich in Alkohol Äther, Benzol, Petroläther und weit schwieriger in Wasser. Beim Umkristalli-

sieren aus Alkohol wurden große (5—6 mm), farblose Tafeln von Schmelzp. 51,5°—52° erhalten.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode in ätherischer Lösung ergaben folgende Werte:

Substanz	Äthergew.	Temp.-Erhöhung	M gef.
0,1417 g	9,818 g	0,225°	139
0,1413 g	9,089 g	0,225°	145,8
0,3618 g	9,198 g	0,57°	145,6

Berechnet M für $C_8H_{18}O_2$: 146.

0,2146 g Substanz gaben 0,2359 g H_2O und 0,5161 g CO_2.
0,2261 g Substanz gaben 0,2531 g H_2O und 0,5455 g CO_2.

	Berechnet für $C_8H_{18}O_2$:	Gefunden:	
C	65,75	65,59	65,8 %
H	12,33	12,21	12,41 „.

Also war diese Substanz das Fosseckssche Oktoglykol, d. h. 2,2,4-Trimethylpentandiol.[1])

Das Acetylierungsprodukt, welches durch Erwärmen von 5 g Oktoglykol mit 20 g Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre dargestellt wurde, hatte den Siedep. 238°—239° bei 748 mm (korr.) und die Analyse stimmte mit der Formel $C_3H_{16}O_2(OC_2H_3)_2$ überein.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,61	62,52 %
H	9,56	9,53 „.

Die Ausbeute an Oktoglykol betrug in diesem Versuche 48 g, d. h. 78 % der Theorie.

Der Rückstand A bestand hauptsächlich aus dem Kaliumsalze der Isobuttersäure. Ein Teil des Rückstandes wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt und mit Äther extrahiert. Aus dem ätherischen Auszuge wurde in üblicher Weise die Isobuttersäure vom Siedep. 152°—153° isoliert. Ihr Calciumsalz, bei 105° getrocknet, wurde analysiert.

0,1421 g Substanz gaben 0,0372 g CaO = 26,18 %
Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2Ca$: = 26,17 „.

Der andere Teil des Rückstandes wurde auch mit Schwefelsäure zerlegt und die flüchtige Säure mit Wasserdampf überdestilliert. Der saure Rückstand wurde ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Äthers das Zurückgebliebene in Wasser gelöst. Nach dem Verdunsten hinterblieben Kristalle, in welchen man nach dem Schmelzpunkt und der

[1]) Mon. Chem. 4, 664; Lieben, Mon. 17, 69 (1896).

Kristallform die Oxysäure $(CH_3)_2CHCH(OH)C(CH_3)_2(CO_2H$[1]) vermuten konnte. Ihre Menge war zu gering, als daß sie näher untersucht werden konnte.

Als Hauptprodukte erscheinen also in diesem Versuche das Oktoglykol und die Isobuttersäure.

Es wurden nun weiter zur Aufklärung des Mechanismus der Reaktion der von den Hauptreaktionsprodukten abdestillierte Äthylalkohol und die beiden leichten Fraktionen (80° bis 90° und 90°—110°) untersucht. Sie wurden mittels eines großen Dephlegmators (8 Kugeln) mehrere Male sorgfältig fraktioniert. Die Endfraktionen waren folgende:

1. 63°—66° (Aldehyd). 2. 77°—79°. 3. 79°—80°. 4. 80°—85°.

Die letzte Fraktion zeigte eine deutliche Stickstoffreaktion. — Zur Erklärung der Bildung des Oktoglykols wurde angenommen, daß derselbe durch die doppelte Umsetzung zwischen dem zuerst durch Kondensation entstandenen Oktoglykolisobuttersäureester und dem Äthylalkohol gebildet wird. In solchem Falle mußte sich in diesem Versuche Isobuttersäureäthylester (Siedep. 111°) gebildet haben. Eine solche Fraktion wurde aber nicht erhalten. Daher wurde die weitere Annahme gemacht, daß der durch die doppelte Umsetzung entstandene Isobuttersäureester mit Cyankalium in Reaktion tritt unter Bildung des entsprechenden Nitrils und von isobuttersaurem Kalium:

$$C_3H_7COOC_2H_5 + KCN = C_2H_5.CN + C_3H_7COOK.$$

Eine solche Vermutung legte unter anderem der nahezu quantitative Übergang des zur Reaktion angewandten Cyankaliums in das Kaliumisobutyrat nahe.[2])

In der Literatur[3]) finden sich Angaben, daß das Propionitril (Siedep. 97,08°) mit Äthylalkohol die Verbindung $C_2H_5CN.3C_2H_5OH$ vom Siedep. 79° bildet, aus welcher das Nitril nur schwer wieder abspaltbar ist. Daher wurde die Fraktion 80° bis 85° auf Propionitril wie folgt untersucht.

Sie wurde mehrere Tage lang mit konzentrierter wäßrig-alkoholischer Natronlauge verseift. Dabei wurde die Entwicklung von Ammoniak

---

[1]) Brauchbar, Mon. Chem. 17, 637.

[2]) Auf 10 g angewandtes Cyankalium z. B. wurden über 15 g Kaliumisobutyrat, anstatt der theoretischen 19 g, erhalten.

[3]) Beilstein, Handb. d. org. Ch. I, 1462 (III. Aufl.).

konstatiert. Die Verseifungsprodukte wurden mit CO_2 gesättigt und mit Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers destillierte alles bei 76°—78° über, war also Äthylalkohol. Der Rückstand vom Ätherauszug wurde mit Schwefelsäure zersetzt und mit Dampf überdestilliert. Aus dem sauren Destillate wurde in üblicher Weise das Silbersalz bereitet. Dasselbe wurde im Vakuumexsikkator bis zu Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

Fraktion I: 0,2882 g Substanz gaben 0,1705 g Ag = 59,16 % Ag.
„ II: 0,1294 g Substanz gaben 0,077 g Ag = 59,56 % Ag.
Ber. für $C_3H_5O_2Ag$ = 59,62 % Ag.

Also war durch die Verseifung die Propionsäure gebildet, welche aus Propionitril entstanden sein konnte.

Der Versuch, aus Fraktion 79° – 80° das Propionitril in reinem Zustande nach der Methode von Bouveault[1]) zu isolieren, mißglückte.

Was weiter den Ester anbetrifft, aus welchem das Propionitril entstehen konnte, so mußte doch ein Teil desselben unverändert geblieben sein, weil von allem die Menge des zur Reaktion angewandten Cyankaliums nicht ausreichend war, um mit der ganzen Menge des Esters in Reaktion zu treten. Daher ließ sich vermuten, daß ein Teil des Esters sich in der Hauptmenge des abdestillierten Äthylalkohols befinde. Die Verseifung der Fraktion 77° – 79° mit 0,1-norm. Natronlauge bestätigte diese Annahme. Aus den Verseifungsprodukten wurden die flüchtigen Säuren in üblicher Weise isoliert.

Die Analyse der Calciumsalze ergab folgende Resultate:

I. Fraktion: 0,1565 g Subst. gaben 0,0409 g CaO = 26,2 % CaO.
II. „ 0,1324 g Subst. gaben 0,0852 g CaO = 26,59 % CaO.
III. „ 0,1932 g Subst. gaben 0,0536 g CaO = 27,74 % CaO.
Ber. für $(C_4H_7O_2)_2Ca$ = 26,17 % CaO.
Ber. für $(C_3H_5O_2)_2Ca$ = 30,0 % CaO.

Also lag hier ein Gemisch von Isobuttersäure und einer Säure mit niedrigerem Molekulargewicht, wahrscheinlich Propionsäure, entstanden durch die Verseifung des Nitrils, vor.

Dadurch war die Anwesenheit des Esters der Isobuttersäure und des Alkohols, welcher als Lösungsmittel diente, höchst wahrscheinlich gemacht.

Im folgenden Versuche, wobei als Lösungsmittel Amylalkohol angewandt wurde, fand diese Annahme eine weitere Stütze.

---

[1]) Bauveault, Thèse, S. 8.

b) In isoamylalkoholischer Lösung.

Versuch XIII. 250 g Isoamylalkohol, über Calciumoxyd getrocknet und frisch über Baryumoxyd destilliert, wurden mit 10 g Cyankalium und 50 g Isobutyraldehyd zusammengebracht und auf dem Luftbade bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches erhitzt. Nach 50 Stunden wurde das Erhitzen unterbrochen. Die Lösung hatte sich gelb gefärbt. Das Cyankalium aber war nicht vollständig in Lösung gegangen, wie es im vorhergehenden Versuche der Fall war. Das Gemisch wurde vom unveränderten Cyankalium abgegossen, das letztere mit trockenem Äther gewaschen und gewogen. Seine Menge betrug 6 g.

Um zu zeigen, daß der abgeschiedene Rückstand nur aus Cyankalium bestand, wurde derselbe in Wasser gelöst und mit Silbernitratlösung titriert. 1 ccm Silbernitratlösung = 0,00529 g CN. Zur Titration wurden 440 ccm Lösung verbraucht, was einem Gehalte von 5,8 g Cyankalium entspricht.

Die von Cyankalium abgegossenen Reaktionsprodukte wurden zur Abscheidung des isobuttersauren Kaliums, wie im vorhergehenden Versuche, mit Äther behandelt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Seine Menge betrug 7,5 g, anstatt der theoretischen 8,4 g, entsprechend den 4 g in Reaktion gegangenen Cyankaliums. Aus dem Niederschlage wurde die Isobuttersäure vom Siedep. 153°—155° (korr.) isoliert, deren Calciumsalz analysiert wurde. (Gef. CaO: 26,37 %. Ber. 26,17 %).

Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Äther abdestilliert und beim darauffolgenden Fraktionieren wurden folgende Fraktionen erhalten.

1.	63°— 65°		
2.	120°—128°		
3.	128°—132°	bei 9 mm Druck	
4.	132°—135°	10.	114°—116° = 20 g
5.	135°—140°	12.	116°—150°
6.	140°—150°	13.	150°—160°
7.	150°—165°		
8.	165°—172° = 7 g		
9.	172°—180°		

Fraktion 1 bestand aus unverändertem Aldehyd. Fraktion 10, die sehr zähflüssig war, erstarrte beim Impfen mit einem Oktoglykolkriställchen zu einer kristallinischen Masse. Nach Siedepunkt, Schmelzpunkt und kristallographischer Form war es Oktoglykol, und seine Ausbeute betrug 75 % der Theorie.

Analog den Versuchen in äthylalkoholischer Lösung konnte man in den Fraktionen 5, 6 und 7 die Anwesenheit von Capronitril vom Schmelzpunkt 154°—155° vermuten. Aber die Lassaignesche Stickstoffprobe ergab ein negatives Resultat. Die Verseifung dieser Fraktionen zeigte, daß in denselben ein Gemisch von Amylalkohol und einem Ester der Isobuttersäure vorliegt.

Die Verseifung wurde mit konzentrierter wäßrig-alkoholischer Natronlauge (1:2) während mehrerer Tage durchgeführt. Aus den Produkten der Verseifung wurde Amylalkohol vom Siedep. 130°—132° und Isobuttersäure isoliert. Die Analyse der Silbersalze ergab folgendes.

Aus der Fraktion 5 u. 6: 0,1160 g Subst. gaben 0,0644 g = 55,52 % Ag.
Aus der Fraktion 7: 0,1963 g Subst. gaben 0,1090 g = 55,53 % Ag
Ber. für Isobuttersäure = 55,38 % Ag.
Ber. für Isocapronsäure = 48,43 % Ag.

Die Annahme, daß in diesen Fraktionen der Isoamylester der Isobuttersäure sich befindet, wurde durch die nähere Untersuchung der Fraktion 8 bestätigt, welche zeigte, daß diese Fraktion aus reinem Isobuttersäureester bestand.

Die Fraktion 165°—172° wurde mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei 167°—170° (korr.) bei 758 mm über. Für den betreffenden Ester wird die Siedetemperatur 170° angenommen. Die Molekulargewichtsbestimmung, die Elementaranalyse und die Verseifung mit titrierter Natronlauge stimmten mit der Formel $C_8H_{16}O_2$ überein.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode:

Subst.	Äther	Temp.-Erhöhung	M gef.
0,2102 g	10,896 g	0,26°	156,5
0,1317 g	9,224 g	0,19°	157,4
		M ber.	158.

0,1494 g Substanz gaben 0,3734 g CO_2 und 0,152 g H_2O.
0,1379 g Substanz gaben 0,3457 g CO_2 und 0,1384 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	68,36	68,17	68,37 %
H	11,39	11,31	11,15 „.

Die Verseifung mit methyl-alkoholischer Natronlauge (1 ccm = 0,003079 g Na).

1. 0,1639 g Subst. verbrauchten 7,69 ccm NaOH, entspr. 0,09034 g = 55,12 % Isobuttersäure.
2. 0,1925 g Subst. verbrauchten 8,88 ccm NaOH, entspr. 0,1044 g = 55,5 % Isobuttersäure.

Berechnet: 55,69 %.

Aus den Produkten der Verseifung wurden Isoamylalkohol mit dem Siedep. 125°—130° und Isobuttersäure, deren Calciumsalz analysiert wurde (Ber. CaO: 26,17 %, gef: 26,2 %), isoliert.

Dadurch war die Anwesenheit des Esters in den Reaktionsprodukten bewiesen. Was aber das Nitril betrifft, so hatte schon die Verseifung der Fraktionen 5, 6 und 7 auf seine Abwesenheit hingewiesen. Da aber anzunehmen war, daß dasselbe mit der großen Menge des Isoamylalkohols überdestilliert war, so wurden 150 g der Fraktion 128°—132° mit 15 g Salzsäure (1,19) verseift. Die Untersuchung der Verseifungsprodukte auf Ammoniak ergab ein negatives Resultat. Es scheint also, daß in isoamylalkoholischer Lösung kein Nitril gebildet wird, wie es in der äthylalkoholischen Lösung der Fall zu sein scheint.

Es sind also folgende Einwirkungsprodukte des Cyankaliums auf Isobutyraldehyd in alkoholischer Lösung isoliert worden: Oktoglykol, Isobuttersäure und Isobuttersäureester des Alkohols, in welchem die Reaktion ausgeführt wurde.

4. Versuche zur Ermittelung des Mechanismus der Reaktion.

Versuch XV zeigt, daß das Oktoglykolisobutyrat in alkoholischer Lösung bei Anwesenheit von Cyankalium in Oktoglykol übergeführt werden kann.

10 g Oktoglykolisobutyrat, erhalten aus dem Versuch II, vom Siedep. 131°—132° bei 15—16 mm Druck, wurden mit 2 g Cyankalium und 100 g Äthylalkohol auf dem Wasserbade 25 Stunden lang erhitzt. Aus den Produkten der Reaktion wurde das Kaliumisobutyrat und eine kristallinische Substanz vom Siedep. 114°—116° bei 10 mm Druck erhalten. Nach dem Schmelzpunkte (51°—52°), Siedepunkte und anderen Eigenschaften war es Oktoglykol, welches in einer Menge von 4 g gewonnen wurde.

Die beiden folgenden Versuche zeigen, daß die erwähnte Umsetzung des Oktoglykolisobuttersäureesters in das Oktoglykol in alkoholischer Lösung unter dem Einflusse des Cyankaliums, dagegen nicht in Abwesenheit desselben stattfindet.

Versuch XVI. 10 g Oktoglykolisobutyrat, erhalten aus dem Versuche III, vom Siedep. 120°—125° bei 9—10 mm Druck, wurden mit 100 g Äthylalkohol auf dem Luftbade während 30 Stunden erhitzt. Von der gelb gewordenen Reaktionsflüssigkeit wurde der Alkohol mit dem

Dephlegmator abdestilliert. Er destillierte bei 77°—79°. Der Rückstand wurde unter 16 mm Druck fraktioniert:

1.	110°—130°	1 g
2.	130°—136° (134°—136°)	8 g
3.	136°—150°	0,8 g
		9,8 g

Also war das Oktoglykolisobutyrat unverändert geblieben.

Versuch XVII. 8 g Octoglykolisobutyrat aus dem vorhergehenden Versuche wurden mit 5 g Äthylalkohol im Einschmelzrohr während 6 Stunden bei 200° erhitzt. Das Fraktionieren des Reaktionsproduktes ergab folgendes:

1. 77°—80°, 2. 80°—240°, 3. 240°—250° 7 g,

d. h. es hatte sich kein Oktoglykol gebildet.

Die Arbeit wurde auf Veranlassung von Prof. Tischtschenko ausgeführt; ich halte es für eine angenehme Pflicht, ihm auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung meinen Dank auszusprechen.

St. Petersburg, Universitätslaboratorium, Mai 1909.

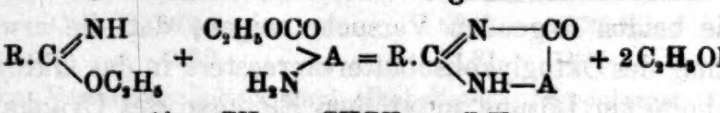
Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

IX. Über zwei isomere Benzylglyoxalidone;

von

H. Finger und **W. Zeh.**

Wie in einigen kürzeren Mitteilungen gezeigt wurde[1]), lassen sich Imidoäther mit α- und β-Aminoestern kondensieren. Die Reaktion verläuft nach dem allgemeinen Schema:



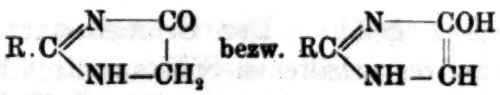
$$R.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}C_2H_5OCO \\ H_2N\end{matrix}\!\!>A = R.C\begin{matrix}\diagup N\text{—}CO \\ \diagdown NH\text{—}A\end{matrix} + 2C_2H_5OH$$

$$(A = CH_2,\quad CHCH_3,\quad C_6H_4 \text{ usw.}).$$

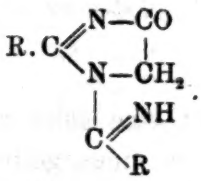
Bei Anwendung von Glykokollester wurden so Glyoxalidone erhalten, für deren Formulierung

---

[1]) Finger u. Schupp: dies. Journ. [2] 74, 153; Finger, daselbst 76, 93.

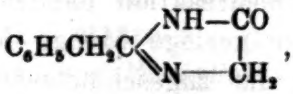


maßgebend ist[1]), daß sie mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung reagieren (aus Isatin entstehen so indigoide Farbstoffe); mit Senfölen und Isocyanaten bilden sich die entsprechenden Harnstoffderivate, mit Säurechloriden die Acylverbindungen; Imidoäther kondensieren sich mit den Glyoxalidonen zu Imidylverbindungen:



In einzelnen Fällen entstehen letztere statt der Glyoxalidone selbst bei der Kondensation.

Bei Anwendung von Phenylacetimidoäther entstehen nun, wie wir gefunden haben, zwei isomere Glyoxalidone, von denen das eine, bei etwa Zimmertemperatur gebildete, normale Reaktionen zeigt, während dem vorwiegend in der Hitze entstehenden Produkt wesentlich andere Eigenschaften zukommen; wir glauben hier die zweite Form eines cyklischen Amidins:



gefunden zu haben. Die Beschreibung des Körpers folgt weiter unten.

Normales Benzylglyoxalidon.

Molekulare Mengen des Phenylacetimidoäthers und Glykokollesters läßt man etwa 2 Stunden lang in einem ungefähr 20° warmen Bade stehen; das Glyoxalidon kristallisiert dann unter Steigen der Temperatur gegen 40° aus; man saugt ab und wäscht mit Äther nach.

Das für die meisten Zwecke so schon verwendbare Produkt wurde zur weiteren Reinigung durch Eingießen seiner Lösung in ganz wenig warmem Methylalkohol in ein Äther-

[1]) In der Dissertation des Herrn Zeh (Über die Kondensation von Imidoäthern mit Amidoestern, Darmstadt 1909) ist eine größere Anzahl solcher Glyoxalidone beschrieben; ein kurzer Auszug aus dieser Arbeit soll in diesem Journal demnächst erscheinen. Finger.

Petroläthergemisch gefällt. Der Schmelzpunkt der als fast weißes Kristallpulver erhaltenen Substanz liegt bei 143°.

Als Kristallisationsmittel können Toluol, Xylol, Essigester, sowie absoluter Alkohol dienen; bei Anwendung des letzteren ist längeres Erwärmen wegen eintretender Zersetzung unbedingt zu vermeiden. Derbere Kristalle besitzen eine etwas gelbliche Farbe.

0,1066 g Substanz gaben 15 ccm N bei 13° und 748 mm.

	Berechnet auf $C_{10}H_{10}N_2O$ (Mol.-Gew. 174,16):	Gefunden:
N	16,12	16,28 %.

Benzylglyoxalidon ist eine schwache einsäurige Base. Das Chlorhydrat wird in Form eines gelblichen Kristallpulvers erhalten durch Lösen der Base in Alkohol, Einleiten von Salzsäuregas und Fällen mit Äther-Petroläthergemisch.

0,1196 g Substanz gaben 0,0815 g AgCl.

	Berechnet auf $C_{10}H_{11}N_2OCl$ (Mol.-Gew. 210,62):	Gefunden:
Cl	16,33	16,85 %.

Benzylglyoxalidon spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure unter Wasseraufnahme in Phenylessigsäure, Glykokoll und Ammoniak; durch Nebenreaktion entsteht aus dem Glykokoll anscheinend eine sehr geringe Menge Methylamin. 2 g des Glyoxalidons wurden im zugeschmolzenen Rohr mit 12 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 2 Stunden lang auf 130° erhitzt; Phenylessigsäure mit allen charakteristischen Eigenschaften hatte sich nach dem Erkalten ausgeschieden; durch Ausäthern und Verdunsten der getrockneten Ätherlösung wurde ihre Menge zu 1,54 g bestimmt, theoretisch waren 1,56 g zu erwarten. Zum Nachweis des Glykokolls und Chlorammoniums wurde die rückständische Salzsäurelösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol übergossen und Salzsäuregas eingeleitet; Äther fällt aus der filtrierten Lösung dann den gebildeten salzsauren Glykokollester aus, der nach Kristallisation aus wenig absolutem Alkohol durch Aussehen, Schmelzpunkt und Reaktion mit gelbem Quecksilberoxyd[1]) leicht zu identifizieren war. Der alkoholunlösliche Rückstand war Chlorammonium.

[1]) Finger, dies Journ. [2] 79, 368.

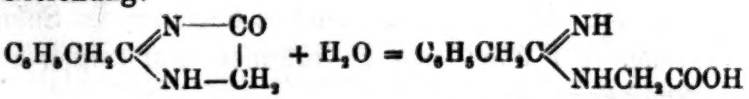
Wesentlich anders verläuft die Aufspaltung des Benzylglyoxalidons mit reinem Wasser. Dieses löst das Glyoxalidon in der Hitze leicht auf; nach etwa einstündigem Kochen, während dessen die Reaktion stets neutral bleibt, läßt man erkalten und erhält so aus Wasser oder verdünntem Alkohol gut kristallisierbare, glänzend weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 176°—177°; absoluter Alkohol und Äther lösen nicht.

Die Analyse ergibt, daß das Produkt unter Wasseraufnahme aus dem Benzylglyoxalidon gebildet wird.

0,1315 g Substanz gaben 16,9 ccm N bei 17° und 750 mm.
0,1192 g Substanz gaben 0,0696 g H_2O und 0,2721 g CO_2.
0,1555 g Substanz gaben 0,0927 g H_2O und 0,3577 g CO_2.

	Berechnet auf $C_{10}H_{12}O_2N_2$ (Mol.-Gew. 192,17):	Gefunden:	
C	62,45	62,26	62,74 %
H	6,29	6,53	6,67 „
N	14,61	14,64	— „.

Man hätte annehmen können, der Körper sei entsprechend der Gleichung:



entstanden und wäre dann als Phenylacetimidylglykokoll zu bezeichnen gewesen. Es ist uns nun gelungen, dieses letztere Produkt durch Erhitzen von Phenylacetimidoäther mit Glykokoll in Glycerinlösung zu erhalten.[1]) Die beiden Körper sind indessen gänzlich verschieden.

Das Produkt vom Schmelzp. 176°—177° bleibt bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° unverändert, ebenso wurde keine Veränderung beim Kochen mit Acetanhydrid bemerkt; heiße Natronlauge zersetzt unter Entwicklung ammoniakalisch riechender Dämpfe. Salzsäure im Rohr bewirkt Spaltung in Phenylessigsäure, Glykokoll und Ammoniak: 2 g der Substanz lieferten 1,39 g Phenylessigsäure an Stelle von 1,42 g, die die Theorie verlangt. Wir glauben nach den angegebenen Reaktionen und der Tatsache, daß nicht Phenylacetimidylglykokoll vorliegt, den Körper als Phenylacetylglykokollamid entsprechnnd der Formel:

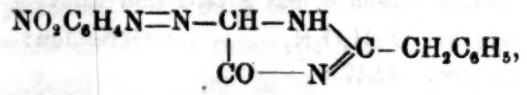
$$C_6H_5CH_2CONHCH_2CONH_2$$

[1]) Publikation über diesen Gegenstand folgt in Kürze.

ansehen zu dürfen. Wir wollen nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß eine Verseifung zur entsprechenden Carbonsäure mit Hilfe der salpetrigen Säure nicht gelungen ist; indessen steht der Fall nicht vereinzelt da, daß die $CONH_2$-Gruppe von salpetriger Säure nicht angegriffen wird.[1]) Wir werden versuchen, unsere Ansicht über die Konstitution des Körpers durch Synthese noch weiter zu begründen.

Von weiteren Derivaten des Benzylglyoxalidons seien hier noch kurz beschrieben:

1-Nitrophenyl-4-azobenzylglyoxalidon[2]),



wird leicht erhalten durch Einwirkung einer Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung auf die mit Natriumacetat versetzte Lösung des Glyoxalidons in Wasser. Der dottergelbe Niederschlag läßt sich aus Eisessig leicht kristallisieren, ebenso aus viel Amylalkohol. Die feinen Nädelchen beginnen im Schmelzpunktsröhrchen bei 235° sich zu bräunen und zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt.

0,1196 g Substanz gaben 22,1 ccm N bei 13° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_7N_5$ (Mol.-Gew. 323,30):	Gefunden:
N	21,7	21,5 %.

Benzylglyoxalidonylphenylharnstoff

entsteht als graugelbliche Masse beim Zusammenbringen des Glyoxalidons mit Phenylisocyanat. Ein geeignetes Kristallisationsmittel ließ sich nicht finden. Das Rohprodukt wurde daher wiederholt mit Alkohol und Amylalkohol ausgekocht.

0,1556 g Substanz gaben 19,4 ccm N bei 15° und 746 mm.

	Berechnet auf $C_{17}H_{15}O_3N_3$ (Mol.-Gew. 293,23):	Gefunden:
N	14,36	14,26 %.

[1]) Siehe z. B. Conrad u. Schulze, Ber. 42, 731; Ratz, Monatsh. f. Chem. 25, 66.

[2]) Über ähnliche Verbindungen siehe z. B. Knorr, Ber. 21, 1204; Stolz, Ber. 28, 624.

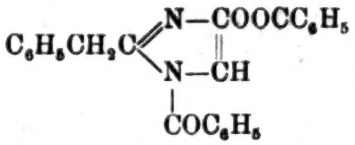
Benzylglyoxalidonylphenylthioharnstoff

wird durch kurzes Erhitzen des Glyoxalidons mit einem Überschuß von Phenylsenföl dargestellt; durch Reiben mit dem Glasstab erhält man eine kleinkristallinische sandfarbige Fällung. Man kann aus Nitrobenzol kristallisieren, darf jedoch nicht zu lange kochen, da sonst Zersetzung eintritt.

0,1174 g Substanz gaben 13,8 ccm N bei 15° und 757 mm.

	Berechnet auf $C_{17}H_{15}OSN_3$ (Mol.-Gew. 309,29):	Gefunden:
N	13,94	13,64 %.

Dibenzoylbenzylglyoxalidon,

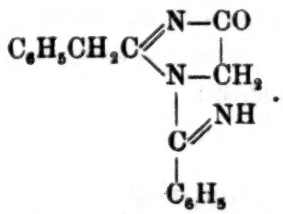


Benzylglyoxalidon wird in Pyridin mit einem geringen Überschuß von Benzoylchlorid nur kurze Zeit erwärmt. Auf Zusatz von Wasser fällt eine gelbliche Masse aus, die beim Umkristallisieren aus Alkohol in fast weiße, weiche Nädelchen vom Schmelzp. 138° verwandelt wird.

0,1286 g Substanz gaben 8,4 ccm N bei 14° und 748 mm.
0,1416 g Substanz gaben 0,0621 g H_2O und 0,3903 g CO_2.
0,1443 g Substanz gaben 0,0652 g H_2O und 0,4000 g CO_2.

	Berechnet auf $C_{24}H_{18}N_2O_3$ (Mol.-Gew. 382,22):	Gefunden:	
C	75,35	75,18	75,6 %
H	4,75	4,91	5,05 „
N	7,35	7,53	— „.

Benzimidylbenzylglyoxalidon,



Im Reagenzglas werden Benzylglyoxalidon und Benzimidoäther, letzterer in geringem Überschuß, nur kurze Zeit erhitzt. Durch Zugabe von Äther-Petroläther fällt ein harziges Produkt aus, das durch Reiben mit Alkohol fest wird; man

kristallisiert zweimal aus viel Alkohol um. Die glänzenden, schwefelgelben Blättchen schmelzen gegen 237°. Löst man die Imidylverbindung in Eisessig und versetzt dann mit einer Lösung von Pikrinsäure in Eisessig, so fällt auf Zugabe von Wasser ein gelber Niederschlag aus, der das Pikrat der Base darstellt. Zur Analyse wird aus Alkohol kristallisiert; es werden so winzige, schwefelgelbe Nädelchen erhalten.

0,1181 g Substanz gaben 15,5 ccm N bei 18° und 752 mm.

	Berechnet auf $C_{17}H_{16}N_2O$ (Mol.-Gew. 277,23):	Gefunden:
N	15,19	14,92 %.

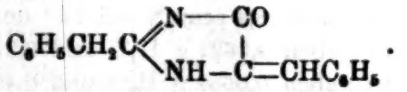
0,1440 g Substanz gaben 0,0727 g H_2O und 0,3886 g CO_2.

	Berechnet auf $C_{17}H_{16}ON_2$ (Mol.-Gew. 277,23):	Gefunden:
C	73,59	73,6 %
H	5,45	5,65 „ .

0,1258 g Substanz (Pikrat) gaben 18,4 ccm N bei 17° und 750 mm.

	Berechnet auf $C_{23}H_{18}O_8N_6$ (Mol.-Gew. 506,36):	Gefunden:
N	16,64	16,66 %.

Benzylidenbenzylglyoxalidon,



Das Glyoxalidon wird in schwach natron-alkalischer Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt und dann Essigsäure zugegeben. Der harzige Niederschlag wird nach dem Waschen mit Wasser durch Verreiben mit Alkohol fest. Aus heißem Alkohol erhält man die Substanz in Form feiner grünkernfarbiger Nädelchen vom Schmelzp. 177,5°.

0,1379 g Substanz gaben 13,3 ccm N bei 17° und 751 mm.

	Berechnet auf $C_{17}H_{14}ON_2$ (Mol.-Gew. 262,19):	Gefunden:
N	10,71	11,00 %.

Kondensationsprodukt mit Diacetyl.

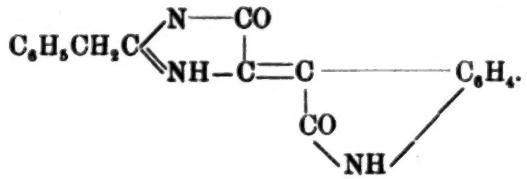
Erhitzt man Benzylglyoxalidon in einer Lösung von Diacetyl, so tritt Kondensation ein unter einmaligem Austritt von Wasser. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in rotorange gefärbten Kristallen aus. Die mit wenig Alkohol versetzte

Mutterlauge gibt nach dem Eindampfen einen bräunlichen Rückstand, der nach dem Verreiben mit Äther noch weitere geringere Mengen des Körpers liefert. Als Kristallisationsmittel sind Amylalkohol und besonders Essigsäureanhydrid geeignet. Die Kristalle zersetzen sich bei ungefähr 196°.

0,0920 g Substanz gaben 9,2 ccm N bei 13° und 748 mm.

	Berechnet auf $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (Mol.-Gew. 242,17):	Gefunden:
N	11,6	11,57 %.

Indigoider Farbstoff aus Isatin,



Molare Mengen des Glyoxalidons und Isatins werden, beide in wenig heißem Eisessig gelöst, zusammengegeben; es bedarf nur kurzen Erhitzens, um ein scharlachrotes Pulver als Kondensationsprodukt zu erhalten. Aus viel Eisessig kristallisieren dunkelkupferfarbige, glänzende Blättchen. Die mit wenig alkalischer Hydrosulfitlösung hergestellte schwachgelbe Küpe oxydiert sich energisch an der Luft; der Farbstoff ist alkalilöslich.

0,1188 g Substanz gaben 14,4 ccm N bei 13° und 748 mm.

	Berechnet auf $C_{18}H_{18}O_2N_2$ (Mol.-Gew. 303,22):	Gefunden:
N	13,89	14,03 %.

Isomeres Benzylglyoxalidon.

Dieser Körper entsteht hauptsächlich neben geringen Mengen des normalen Glyoxalidons beim Erhitzen molarer Mengen des Imidoäthers und des Glykokollesters. Der Reaktionsbeginn zeigt sich durch Bräunung des Glasinhaltes an; unter lebhaftem Aufsieden vollzieht sich die Kondensation dann ohne weitere Wärmezufuhr. Mit wenig Äther wird die Masse aufs Filter gebracht und nach dem Absaugen durch Kochen mit Toluol, Alkohol oder Wasser vom Benzylglyoxalidon befreit. Aus den schmierigen Mutterlaugen scheiden sich oft noch geringe Mengen ab.

Zur Reinigung kann aus viel wäßrigem Alkohol, der besser löst als absoluter, kristallisiert werden; es fallen langsam beim Erkalten Gruppen weißer, weicher, feiner Nädelchen aus. Sehr gute Kristallisationsmittel, die in der Hitze sehr leicht, in der Kälte wenig aufnehmen, sind ferner Pyridin und Benzonitril.

Der Schmelzpunkt liegt bei 222°; es tritt beim Schmelzen Zersetzung ein.

0,0994 g Substanz gaben 13,9 ccm N bei 14° und 748 mm.
0,1072 g Substanz gaben 14,9 ccm N bei 15° und 756 mm.
0,1360 g Substanz gaben 0,0718 g H_2O und 0,3436 g CO_2.
0,1570 g Substanz gaben 0,0827 g H_2O und 0,3951 g CO_2.

	Berechnet auf $C_{10}H_{10}N_2O_2$ (Mol.-Gew. 174,16):	Gefunden:	
C	68,9	68,9	68,76 %
H	5,79	5,91	5,91 „
N	16,12	16,11	16,11 „.

Im Gegensatz zum normalen Glyoxalidon löst sich das Isomere nicht in Wasser und erleidet beim Kochen mit diesem keine Veränderung. Kondensationsversuche sind bisher ohne Erfolg gewesen. Salzsäure spaltet beim Erhitzen im Rohr auf 140° in derselben Weise wie beim normalen Produkt. 2 g des Isoglyoxalidons ergaben 1,5 g Phenylessigsäure (theoretisch 1,56 g), außerdem salzsaures Glykokoll und Ammoniumchlorid.

Erhitzt man das Isoglyoxalidon mit Natronlauge in der Porzellanschale auf offener Flamme, so scheidet sich, indem Ammoniak entweicht, beim Konzentrierterwerden der Lauge ein in der Hitze geschmolzener Körper aus der Lösung ab, der beim Zusatz von Wasser wieder verschwindet. Die erkaltete Lösung läßt dann auf Zusatz von Essigsäure einen weißen Körper fallen, der durch Lösen in viel alkoholischem Ammoniak und Wiederfällen mit Essigsäure oder durch Kristallisieren aus viel heißem Eisessig gereinigt werden kann. Das als hochschmelzende glänzendweiße Blättchen erhaltene Produkt läßt sich durch Salzsäure bei 140°—145° oder durch mäßig konzentrierte Schwefelsäure spalten. 3 g Substanz lieferten 2,65 g Phenylessigsäure.

Die elementare Zusammensetzung des noch nicht sicher in seiner Konstitution erforschten Produkts entspricht der Bruttoformel $C_{18}H_{16}O_2N_2$.

0,1086 g Substanz gaben 9,5 ccm N bei 17° und 751 mm.
0,1318 g Substanz gaben 0,0688 g H_2O und 0,3581 g CO_2.

0,1481 g Substanz gaben 0,0728 g H_2O und 0,3999 g CO_2.
0,1322 g Substanz gaben 0,0688 g H_2O und 0,3611 g CO_2.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_2N_2$ (Mol.-Gew. 292,20):	Gefunden:		
C	73,92	74,1	73,64	73,94 %
H	5,52	5,84	5,50	5,78 „
N	9,61	9,98	—	— „.

Wie man sieht, gibt die elementare Zusammensetzung der Vermutung Raum, daß in ein Isobenzylglyoxalidon der Rest der Phenylessigsäure, $C_6H_5CH_2CO$, als Bruchstück eines zerstörten zweiten Moleküls anstelle eines Wasserstoffatomes getreten ist. Ein solches Produkt würde 2,8 g Phenylessigsäure bei der Spaltung aus 3 g liefern müssen.

Wird isomeres Benzylglyoxalidon unter ganz schwachem Erwärmen in Eisessig gelöst und diese Lösung mit Äther-Petroläther versetzt, so fällt das Acetat in Gestalt eines weißen Pulvers aus; beim Erhitzen der getrockneten Substanz oder beim Kochen mit Wasser entweicht die Essigsäure wieder.

0,1122 g Substanz gaben 12,4 ccm N bei 18° und 751 mm.

	Berechnet auf $C_{12}H_{14}N_2O_3$ (Mol.-Gew. 234,17):	Gefunden:
N	11,99	12,54 %.

Die Eisessiglösung zeigt in der Hitze lebhafte Farbenerscheinung, indem die Farbe von gelb über grünblau und rotviolett nach rot übergeht. Ein aus kalter Eisessiglösung mit Pikrinsäure und Fällen mit Wasser erhaltenes Pikrat läßt sich schwierig aus Alkohol kristallisieren; es wurde bisher nicht analysiert.

Acetylisobenzylglyoxalidon.

Ein Monoacetylderivat kann durch Kochen des Isobenzylglyoxalidons in Essigsäureanhydrid gewonnen werden; Färbung tritt nicht auf. Auf vorsichtigen Zusatz von Äther-Petroläther fallen mit der Zeit glänzende Kriställchen aus, die keinen sehr scharfen Schmelzpunkt zeigen; der Endpunkt des Schmelzens liegt bei 189°. Das Präparat hat sich nach $^3/_4$jährigem Stehen äußerlich stark verändert.

0,1148 g Substanz gaben 13,1 ccm N bei 17° und 750 mm.
0,1366 g Substanz gaben 0,0740 g H_2O und 0,3320 g CO_2.

	Berechnet auf $C_{12}H_{12}N_2O_2$ (Mol.-Gew. 216,17):	Gefunden:
C	66,61	66,29 %
H	5,47	6,06 „
N	12,99	13,00 „.

Weitere Mitteilungen über den Gegenstand folgen.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

102. 4. Mitteilung über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren;[1])

von

Ernst Mohr.

Über das Verhalten der Hippursäure, des Hippuramids und des racemischen Acetylalanins gegen wasserabspaltende Mittel;

von **Fr. Stroschein.**[2])

Die vorliegenden Versuche schließen sich eng an die in der 3. Mitteilung[1]) beschriebenen an; ihr Zweck ist dort bereits im theoretischen Teil besprochen.

Versuch zur Darstellung des Lactons der Hippursäure.[3])

100 M-M. pulverisierte Hippursäure (17,91 g; Kahlbaum) wurde mit 150 M-M. Essigsäureanhydrid (15,4 g) auf 100° erhitzt. Sehr bald färbte sich die Hippursäure dunkelgelb, nach etwa 10 Minuten begann sie sich unter Rotbraunfärbung zu lösen, aber erst nach $1^3/_4$ stündigem Erhitzen auf 100° entstand eine klare, dunkelrotbraune Lösung. Diese wurde unter Feuchtigkeitsausschluß unter einem Druck von etwa 15 mm fraktioniert destilliert. Nachdem die Essigsäure und das Essigsäureanhydrid

---

[1]) 3. Mitteilung siehe dies Journ. [2] 81, 473 (1910).

[2]) Dissertation, Heidelberg 1909.

[3]) Vergl. Erlenmeyer jun., Ann. Chem. 275, 7 (1893).

durch Erhitzen bis auf 100° überdestilliert waren, wurde der im Kolben zurückgebliebene dunkelrotbraune, zähe Sirup auf höhere Temperatur erhitzt. Bei einer Badtemperatur von etwa 150°—187° destillierte recht reine Benzoesäure über. Als die Badtemperatur auf 190° gestiegen war, begann lebhafte Zersetzung (Drucksteigerung bis 41 mm; Entwickelung weißer und gelblicher Dämpfe). Der anscheinend total zersetzte, schwarze Kolbeninhalt roch nach dem Erkalten nach Benzonitril.

Versuche zur Darstellung eines cyklischen Imids der Hippursäure.

Das Amid der Hippursäure wurde aus dem Ester (50 g) durch 7—14-stündiges Schütteln mit 200 ccm kaltgesättigtem Ammoniakwasser bei Zimmertemperatur (mit Glasperlen) gewonnen. Das abfiltrierte, recht reine Rohprodukt (40,8 g = 95% der Theorie) wurde aus Wasser umkristallisiert (ca. 7,5 ccm auf 1 g Amid); Schmelzp. 183°.

0,5 g Amid (2,8 M-M.) wurde mit 5 ccm normaler Natronlauge erhitzt. Unter starker Ammoniakentwicklung entstand sehr schnell eine klare Lösung, die höchst merkwürdigerweise himbeerrot gefärbt war. Beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstabe schied sich aus der Lösung Hippuramid aus (Schmelzpunkt: 182°; Mischprobe 181,5°). Daß Hippuramid durch Kochen mit Alkalien verseift wird, gibt bereits William Conrad[1]) an. Er erwähnt jedoch nicht die merkwürdige himbeerrote Farbe der alkalischen Lösung. Diese rote Substanz ließ sich weder durch Äther, Benzol, Ligroin noch Tetrachlorkohlenstoff extrahieren. Bei etwa 4 Minuten langem Kochen der alkalischen Lösung ging die rote Farbe in eine gelbliche über, welche bei längerem Erhitzen immer mehr verblaßte. Schließlich entstand eine farblose Lösung. Auch bei mehrtägigem Stehen der himbeerroten Lösung bei Zimmertemperatur trat schließlich Entfärbung ein, ohne daß jedoch die gelbe Zwischenfarbe entstand. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung ging die himbeerrote Farbe in eine hellgelbbraune über, welche bei mehrtägigem Stehen ebenfalls verschwand. Aus der angesäuerten Lösung schied sich nichts festes aus.

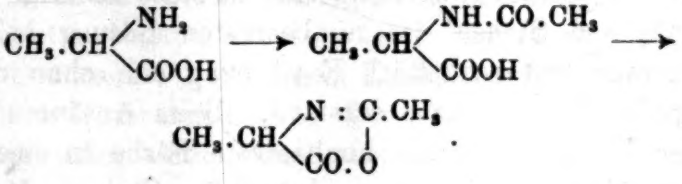
[1]) Dies. Journ. [2] 15, 248.

Auch nicht durch Essigsäureanhydrid ließ sich aus dem Amid das Imid gewinnen: 10 M-M. Hippuramid (1,8 g) wurde mit etwa 15 M-M. Essigsäureanhydrid (1,5 g) erhitzt. Es entstand ziemlich schnell eine klare Lösung, aus der beim Erkalten unverändertes Amid auskristallisierte. Bei längerer Einwirkung schwach siedenden Essigsäureanhydrids auf das Amid trat Zersetzung ein: die gelbe Lösung ging in einen zähen, schwarzbraunen Sirup über, aus dem bei 9-tägigem Stehen nichts auskristallisierte.

Es ist bemerkenswert, daß auch das Amid der Hippursäure, ebenso wie diese Säure selbst, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid schnell unter Dunkelfärbung tiefgehende Zersetzung erleidet.

Versuche zur Darstellung des Lactons des racemischen Acetylalanins.

A. W. K. de Jong[1]) hat gezeigt, daß angenähert äquimolekulare Mengen von Alanin und Essigsäureanhydrid bei 60°—95° Acetylalanin liefern, wenn auch anscheinend nur langsam; nebenher scheint noch ein höherschmelzendes (169°), kohlenstoffärmeres, bisher noch unerforschtes Nebenprodukt zu entstehen. Derselbe Autor teilt ferner mit (a. a. O., S. 291), daß man bei der Darstellung des Acetylalanins aus Alanin und Essigsäureanhydrid einen Überschuß des letzteren vermeiden muß, da Acetylalanin mit Essigsäureanhydrid eine sirupöse Substanz liefert. Die Vermutung liegt sehr nahe, daß in diesem Sirup das Lacton des Acetylalanins vorliegt. Daher haben wir zunächst versucht, Alanin in einer einzigen Operation mit überschüssigem Essigsäureanhydrid direkt in das Lacton des Acetylalanins zu verwandeln[2]):



[1]) A. W. K. de Jong, Rec. d. trav. chim. 19, 288 (1900).

[2]) Anthranilsäure kann man in dieser Weise sehr leicht in das Lacton der Acetylanthranilsäure überführen; siehe dies. Journ. [2] 80, 522, 535 (1909).

100 M-M. Alanin (8,9 g; Kahlbaum) wurde unter Feuchtigkeitsausschluß mit 350 M-M. Essigsäureanhydrid (35,7 g) im kochenden Wasserbad erwärmt. Nach 7 Minuten war eine klare, gelbe Lösung entstanden, die nun sofort unter 13,5 mm Druck fraktioniert destilliert wurde. Bis 46° (Dampftemperatur) destillierte im wesentlichen Essigsäure und Essigsäureanhydrid über, dann folgte etwa 4—5 g eines farblosen, stechend riechenden, zähflüssigen Öles vom Siedep. 47°—51° (Badtemperatur: 70°—142°). Hierbei blieb im Kolben ein ziemlich beträchtlicher, rot- bis schwarzbraun gefärbter, collidinähnlich riechender Rückstand zurück, der sich nicht unzersetzt überdestillieren ließ. Das Öl vom Siedepunkt 47°—51° schied beim mehrtägigen Stehen an der feuchten Zimmerluft eine kristallisierte, im Wasser leicht lösliche Säure vom Schmelzp. 132°—133° aus, welche 10,9 % Stickstoff enthielt. Dies alles stimmt gut auf Acetylalanin (ber.: 10,71 % N; Schmelzpunkt nach de Jong 132°—133°, nach E. Fischer und E. Otto[1]): 137°). Da Acetylalanin sicher nicht bei 47° bis 51° und 13,5 mm destilliert, ist das bei dieser Temperatur destillierende Öl wahrscheinlich das gesuchte Lacton des Acetylalanins. Einige Versuche, aus diesem Öl mit Anilin das Anilid des Acetylalanins darzustellen, haben bisher noch kein brauchbares Resultat geliefert.

Der noch wenig befriedigende Erfolg dieser Versuche hat vielleicht seinen Grund darin, daß einerseits Alanin nur langsam acetyliert wird, und daß andererseits das Lacton des Acetylalanins gegen heißes Essigsäureanhydrid empfindlich ist (vergl. das Lacton des Benzoylalanins). Daher wurde nun die oben in eine einzige Operation zusammengezogene Reaktionsfolge (1. Acetylierung; 2. Lactonbildung) nun in zwei Phasen ausgeführt; d. h.: zunächst wurde Alanin acetyliert[2]), und dann wurde Acetylalanin zum Zweck der Lactonbildung mit etwas mehr als einem Molekül Essigsäureanhydrid nur kurze Zeit erwärmt.

20 M-M. Acetylalanin (2,62 g) wurde mit 30 M-M. Essigsäureanhydrid (3,06 g) auf dem Wasserbad erhitzt. In sechs

---

[1]) E. Fischer u. E. Otto, Ber. 36, 2115 (1903).
[2]) Das. S. 2114.

Minuten entstand eine farblose Lösung, welche sich in den folgenden 10 Minuten (bei 100°) etwas gelblich färbte. Bei der fraktionierten Vakuumdestillation bei 10 mm Druck wurden folgende 5 Fraktionen aufgefangen:

	Badtemperatur	Dampftemperatur	Gewicht	
1.	36°— 54°	29°—34°	1,65 g	dünnflüssig
2.	55°— 67°	35°—38°	0,52 g	„
3.	68°— 78°	39°—46°	0,80 g	dickflüssiger
4.	79°—100°	47°—49°	1,58 g	„
5.	101°—200°	50°—55°	0,57 g	„

Bei 120° begann Entwicklung weißer Dämpfe, jedoch destillierten immer noch einige Tropfen eines farblosen Oles über. Im Kolben hinterblieb eine geringe Menge eines rotbraunen schmierigen Rückstandes. Alle fünf Destillate waren farblos und rochen sehr stechend. Da die Summe der Gewichte der Destillate 4,62 g beträgt, war offenbar die gewünschte Lactonbildung in ziemlich beträchtlichem Umfang eingetreten. Leider scheinen die Siedepunkte des Essigsäureanhydrids (bei 10 mm ca. 40°)[1]) und des Acetylalaninlactons (bei 10 mm ca. 50°) sehr dicht bei einander zu liegen. Die Umwandlung der oben erwähnten Destillate in kristallisierte Derivate des Acetylalanins hat bisher noch nicht zu brauchbaren Resultaten geführt.

[1]) Extrapoliert nach Kahlbaum, Ber. 16, 2481 (1883).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.

Spektrochemische Untersuchungen;

von

K. Auwers und **F. Eisenlohr.**

(Erste Mitteilung.)

Über Refraktion und Dispersion von Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern mit einem Paar konjugierter Doppelbindungen.

Einleitung.

Über den Zweck der nachfolgenden Arbeit haben wir uns bereits an anderer Stelle geäußert.[1]) Es galt zu prüfen, in welchem Umfange die von Brühl aus seinen grundlegenden Untersuchungen abgeleiteten Regeln[2]) über das optische Verhalten ungesättigter Verbindungen Gültigkeit besitzen, und wie weit sie als sichere Hülfsmittel für Konstitutionsbestimmungen dienen können. Wir fanden im Bereich der von uns zunächst in Betracht gezogenen Körperklassen die Grundgedanken der Brühlschen Gesetze bestätigt, konnten jedoch gleichzeitig nachweisen, daß die Verhältnisse verwickelter sind, als man früher angenommen hatte, und jene Regeln bestimmter Ergänzungen bedürfen.

Es stellte sich nämlich heraus, daß der Eintritt von Substituenten in ein System konjugierter Doppelbindungen den spektrochemischen Charakter der Substanzen verändert. Dem „zweiten Grundgesetze" von Brühl, nach dem — in der Regel — jede Konjugation eine Exaltation des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens hervorruft, konnte die Regel entgegengesetzten Inhalts gegenübergestellt werden, daß jede „Störung" der Konjugation durch Substituenten die optische Anomalie vermindert. Die Wirkung dieser Störungen erwies sich als verschieden stark, je nach der Zahl, der Art und

[1]) Ber. 43, 806 (1910). [2]) Ber. 40, 878, 1153 (1907).

der Stellung der eingetretenen Radikale, und daraus ergab sich weiter, daß kein scharfer Gegensatz zwischen optisch normalen und abnormen ungesättigten Verbindungen besteht, sondern daß beide Gruppen durch allmähliche Übergänge miteinander verbunden sind.

Für die praktische Verwertung spektrochemischer Daten zur Lösung von Konstitutionsfragen erwächst daraus die Schwierigkeit, daß man nicht ohne weiteres voraussagen kann, ob und wieweit eine Substanz von bestimmter Struktur optische Anomalien aufweisen wird. Auch wird man vielfach im Zweifel sein, ob eine gefundene Abweichung der Molekularrefraktion oder -dispersion von der Theorie als eine Exaltation aufzufassen ist oder nicht, zumal, wie wir hervorhoben, das Molekulargewicht der Substanz auf den absoluten Betrag der Abweichung von Einfluß ist.

Will man hier sicheren Boden schaffen, so darf man sich nicht mehr, wie es bisher in der Regel üblich war, damit begnügen, überwiegend qualitativ auf das Vorhandensein einer optischen Anomalie hin zu prüfen, sondern man muß den Versuch machen, die Beziehungen zwischen Konstitution und spektrochemischem Verhalten auch nach ihrer quantitativen Seite schärfer zu erfassen, indem man den optischen Effekt sowohl der einzelnen Arten von konjugierten Systemen, wie den der verschiedenen „Störungen“ zahlenmäßig festzustellen sucht. Dadurch werden natürlich erhöhte Anforderungen an die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Bestimmungen gestellt; auch ist eine gleichartige und zweckmäßige Berechnung der optischen Werte erforderlich.

Wir wollen uns hier nicht ausführlich über alle in Betracht kommenden Momente verbreiten; nur auf einige besonders wichtige Punkte sei kurz hingewiesen.

Größtmögliche Reinheit der Substanzen ist selbstverständlich die erste Bedingung, die freilich bei den leicht veränderlichen ungesättigten Körpern trotz aller Mühe oft nur unvollkommen erfüllt werden kann. Wie schädlich vor allem der Einfluß der Polymerisation ist, haben wir bereits a. a. O. dargelegt.

Für die Ermittelung der Molekularrefraktion und -dispersion müssen bekanntlich die Dichte und die Brechungs-

indices der Verbindung bei einer beliebigen, aber für die einzelnen Bestimmungen gleichen, Temperatur bekannt sein.

Ist man im Besitz eines Zeiß-Pulfrichschen Refraktometers, das in einem modernen chemischen Institut ebensowenig fehlen sollte wie ein guter Spektralapparat oder ein feines Polarimeter, so bietet die Feststellung der Brechungsindices bei farblosen oder wenig gefärbten Substanzen in der Regel keine Schwierigkeiten. Wesentlich ist vor allem die möglichst genaue Einhaltung einer konstanten Temperatur; es empfiehlt sich daher sehr, auch bei Bestimmungen bei Zimmertemperatur Wasser durch den Apparat laufen zu lassen und die *D*-Linie zuletzt zu messen, da die strahlende Wärme der Natriumflamme leicht eine Temperaturerhöhung von einigen Zehntelgraden hervorruft. Auch liest man zweckmäßig bei jeder Messung sowohl an der Kreisteilung wie an der Trommel des Apparates ab, um sich vor Fehlern der Ablesung zu schützen.

Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln pflegen die Messungsdifferenzen auch weniger geübter Beobachter kaum jemals mehr als 1—2 Minuten zu betragen; dies ist aber ein Fehler, der für spektrochemische Zwecke belanglos ist, da er den Wert der Molekularrefraktionen im Durchschnitt nur etwa um 0,01—0,02 verändert.

Eine größere Unsicherheit tritt nur auf, wenn bei einer stärker gefärbten Substanz die violette *G'*-Linie des Wasserstoffspektrums nur eben noch als Schimmer zu erkennen ist. In solchen Fällen sind Differenzen von etwa 5 Minuten zwischen den einzelnen Ablesungen keine Seltenheiten; man muß dann die Messungen mehrfach wiederholen und das Mittel nehmen. Mitunter nützt auch ein Wechsel des Prismas oder die Verwendung einer ganz neuen Wasserstoffröhre.

Manchmal beobachtet man, daß während der Messungen die Winkelwerte andauernd steigen, auch wenn die Substanz die Temperatur des Apparates sicher angenommen hat und diese selbst konstant bleibt. Dies ist ein Zeichen dafür, daß der Körper sich verändert, d. h. in der Regel sich polymerisiert; die Bestimmungen pflegen dann wertlos zu sein.

Besondere Sorgfalt ist auf die Bestimmung des spezifischen Gewichtes zu verwenden, denn hier sind weit größere

Fehler möglich. Eine Genauigkeit bis auf eine Einheit der dritten Dezimale ist mindestens zu verlangen, denn wenn beispielsweise der Wert der Molekularrefraktion einer Substanz 50,00 und ihre Dichte 0,8000 beträgt, so ruft ein Fehler von $\pm$ 0,001 im spezifischen Gewicht schon die recht bemerkliche Abweichung von $\pm$ 0,06 in der Molekularrefraktion hervor. Man sollte daher, wenn es die Menge der Substanz irgend erlaubt, nicht unter 1 ccm für die Bestimmung verwenden. Wir selbst haben Pyknometer nach Sprengel und Ostwald benutzt, und zwar meist ein solches von 3 ccm Inhalt.

Leider werden noch immer in der Literatur die Dichten auf verschiedene Einheiten bezogen, nämlich auf Wasser von 0°, von 4° oder von der gleichen Temperatur. Wie für andere physikalisch-chemische Bestimmungen sollte auch für spektrochemische Zwecke als Einheit ausschließlich die Dichte des Wassers von 4° benutzt werden, da die meisten Forscher, die auf diesem Gebiete tätig gewesen sind, diese Basis gewählt haben, und namentlich auch die Refraktionsäquivalente unter Benutzung dieser Basis abgeleitet worden sind. Schon bei Temperaturen zwischen 10° und 20° macht es bei einer Molekularrefraktion von mittlerer Größe einen Unterschied von 0,1—0,2 aus, ob die Dichte auf Wasser von 4° oder auf Wasser von der gleichen Temperatur bezogen wird, und bei höheren Temperaturen werden die Abweichungen entsprechend noch größer.

Für genaue Bestimmungen und namentlich für Vergleichszwecke ist daher eine einheitliche Basis unbedingt erforderlich und ihre Einführung dringend zu wünschen. Eine Mehrarbeit bei den Bestimmungen ist damit nicht verbunden, denn wenn man einmal das Pyknometer genau geeicht und eine Tabelle seines Volumens für das in Betracht kommende Temperaturintervall angefertigt hat, ist bei jeder Dichtebestimmung nur eine einzige Wägung auszuführen.

Eine andere Frage ist, ob man die Dichte auf den luftleeren Raum reduzieren soll. Einige wenige Forscher tun dies; bei den meisten Untersuchungen ist es jedoch nicht geschehen. Wir haben daher vorläufig davon abgesehen, zumal die Werte der Molekularrefraktionen durch diese Umrechnung nicht in nennenswerter Weise verändert werden, denn der

Unterschied beträgt im Mittel nur etwa 1—2 Einheiten der zweiten Dezimale. — Dagegen haben wir für die Berechnung der theoretischen Werte nicht die abgerundeten, sondern die auf vier Stellen berechneten Molekulargewichte benutzt. Nur wo eine Umrechnung der Originalwerte fast die gleichen Zahlen geliefert haben würde, sind jene Werte unverändert übernommen worden.

Danach gestaltete sich unsere Arbeit folgendermaßen:

Zunächst war das in der Literatur zerstreute Material zu sammeln, nämlich einmal alle Daten, die sich auf ungesättigte Verbindungen mit konjugierten Systemen bezogen, soweit sie den von uns zunächst in Betracht gezogenen Körperklassen angehörten, und zweitens alle Angaben über angebliche optische Exaltationen bei Substanzen ohne konjugierte Doppelbindungen. Da es darauf ankam, die Gültigkeit der Brühlschen Regeln in weitestem Umfange zu prüfen, haben wir bei dieser Materialsammlung nach Möglichkeit Vollständigkeit angestrebt. Wir sind uns aber wohl bewußt, daß wir dieses Ziel nicht erreicht haben, denn bis in die allerletzte Zeit hinein stießen wir bald hier, bald da auf spektrochemische Notizen, die wir bis dahin übersehen hatten, und sind überzeugt, daß wir bei weiterem Suchen noch neue finden würden. Wir können daher nur sagen, daß wir keine einzige Angabe, die uns von irgend einer Bedeutung erschien, mit Absicht unterdrückt haben, und würden aufrichtig dankbar sein, wenn wir auf Material, das wir nicht bemerkt haben, aufmerksam gemacht werden würden, damit wir es bei späterer Gelegenheit verwerten können. Fortgelassen haben wir dagegen aus den folgenden Zusammenstellungen alles, was offensichtlich falsch oder wertlos war, um diese Arbeit nicht mit unnützem Ballast zu beschweren.

Das brauchbare Material wurde dann, soweit es nötig war, nach den oben gegebenen Gerichtspunkten neu berechnet und darauf geordnet. Dabei ergab sich die Notwendigkeit, zahlreiche Angaben, die sich den bald erkannten Gesetzmäßigkeiten nicht fügten, oder die aus anderen Gründen verdächtig erschienen, experimentell nachzuprüfen. Ebenso war es erforderlich, Verbindungen von bestimmter Konstitution, deren optisches Verhalten noch unbekannt war, spektrochemisch zu untersuchen, um bestimmte Fragen, die während der Arbeit auftauchten,

zu entscheiden. Hierbei sind wir noch weniger als bei der Literaturdurchsicht zu einem Abschluß gekommen, da naturgemäß mit der zunehmenden Kenntnis der vielfältigen Beziehungen zwischen Konstitution und optischem Verhalten auch die Zahl der Probleme wuchs. Hier mußte also vorläufig willkürlich abgebrochen und das weitere späteren Untersuchungen überlassen werden.

Bei der Bearbeitung des gesamten Materials kam es in erster Linie darauf an, direkt vergleichbare Werte zu erhalten, die von zufälligen Momenten möglichst befreit waren. Zu diesem Zweck haben wir, wie a. a. O. bereits ausgeführt wurde für jede Verbindung neben der Molekularrefraktion und -dispersion auch den hundertfachen Wert der spezifischen Refraktion und Dispersion — Σ_a, Σ_D und $\Sigma_\gamma - \Sigma_a$ — berechnet. Für vergleichende Untersuchungen über das Brechungsvermögen verschiedener Körper und Körpergruppen sind die Σ-Werte den M-Werten weit überlegen, da sie allein einen richtigen Maßstab für die Bedeutung der beobachteten Exaltationen abgeben. Für das Zerstreuungsvermögen kann man beide Werte gebrauchen; am zweckmäßigsten drückt man aber die Exaltationen der Dispersion in Prozenten des theoretischen Wertes aus. Die so erhaltenen Zahlen sind viel charakteristischer und für beide Arten von Werten gleich.

Die letzte Aufgabe bestand endlich darin, soweit es Umfang und Beschaffenheit des Beobachtungsmaterials zuließen, mittlere Werte oder Normalwerte für die optischen Exaltationen innerhalb der einzelnen Körperklassen und ihrer Untergruppen abzuleiten, oder, mit anderen Worten, zahlenmäßig festzustellen, welche Exaltation jedes bestimmte konjugierte System hervorruft, und wie diese Wirkung, gleichfalls zahlenmäßig, durch Substituenten je nach den besonderen Umständen abgeschwächt wird.

Von der völligen Lösung dieser Aufgabe sind wir freilich noch sehr weit entfernt, da zurzeit nur für wenige Körpergruppen genügend zahlreiche und vor allem genügend zuverlässige Bestimmungen vorliegen, um aus ihnen mit hinreichender Sicherheit Normalwerte zu berechnen. Man darf eben nicht vergessen, daß ein großer Teil der Angaben über die Molekularrefraktionen organischer Verbindungen nur gelegent-

liche Bestimmungen darstellt, die ohne besondere Vorsichtsmaßregeln lediglich zur Charakterisierung der betreffenden Substanzen angestellt worden sind und nur in beschränktem Maße für Vergleichszwecke herangezogen werden können. Wenn wir trotzdem versucht haben, schon jetzt auch für andere Verbindungsgruppen angenäherte Normalwerte aufzustellen, so wollten wir damit wenigstens ein ungefähres Bild der gesamten Verhältnisse geben und eine Grundlage für die weitere Arbeit schaffen.

Beobachtungsmaterial

In der folgenden Zusammenstellung des Beobachtungsmaterials bringen wir zunächst kurze oder nach Bedarf ausführlichere Angaben über die Darstellungsweise der Substanzen, da sich daraus häufig Schlüsse auf die Beschaffenheit der untersuchten Präparate ziehen und auffällige Beobachtungen erklären lassen.

Für die Dichten und Brechungsindices geben wir überall die Originalwerte. Dagegen sind für die Berechnung der Molekularrefraktionen stets die auf Wasser von 4° bezogenen Dichten benuzt worden. Daraus erklärt es sich, daß die von uns angegebenen Werte für M_a und M_D vielfach um 0,1—0,2 von den Angaben der Autoren abweichen und dementsprechend auch die Exaltationen. Eingeklammerte, *kursiv* gedruckte Zahlen bezeichnen theoretische Werte. Aus den M-Werten sind die Σ-Werte berechnet. EM_a bedeutet: Exaltation von M_a usw.

Für die einzelnen Körperklassen ist ferner das wesentliche von dem Material noch in Tabellen zusammengestellt, die den besten Überblick über die bestehenden Gesetzmäßigkeiten gewähren.

Wo von einer Verbindung mehrere Beobachtungen oder Beobachtungsreihen vorlagen, die gleich zuverlässig erschienen, sind in die Tabelle die Mittelwerte eingesetzt worden. Wenn dagegen von mehreren Bestimmungen aus bestimmten Gründen gewisse den Vorzug verdienten, sind lediglich deren Werte für die Bearbeitung der Tabelle benutzt worden.

Um einen direkten Vergleich der Konstanten isomerer und homologer Verbindungen zu ermöglichen, haben wir für

die Dichten und Brechungsindices durchgehend die auf $t = 20^0$ berechneten Werte eingesetzt.

In den Formeln sind die zentralen Kohlenstoffatome der Konjugation fett gedruckt, damit man zentrale und laterale Störungen leichter voneinander unterscheiden kann.

Die Σ-Werte, auf die es in erster Linie ankommt, sind durch fetten Druck hervorgehoben.

I. Kohlenwasserstoffe.

A. Acyklische Kohlenwasserstoffe.

1. Pentadien-2,4, $CH_3—CH=CH—CH=CH_2$.

Reif[1]) verwandelte Crotonaldehyd durch Magnesiumjodmethyl in Pentenol-2 und erhitzte dieses mit Kaliumbisulfat auf 180°.

Siedep. = 40°—41°. $d_4^{25} = 0{,}6794$. $n_D^{25} = 1{,}4206$. $M_D = 25{,}35$ (*24,33*).
$EM_D = +\,1{,}02$. $E\Sigma_D = +\,1{,}50$.

2. Hexadien-2,4, $CH_3—CH=CH—CH=CH—CH_3$.

Diese Verbindung ist vielfach untersucht worden und bietet ein Musterbeispiel dafür, wie sehr es bei der Bestimmung der Molekularrefraktion leicht veränderlicher Körper auf die Beschaffenheit der Präparate im Augenblick der Untersuchung ankommt.

An einem nicht näher beschriebenen Präparat fand Eijkman[2]):

Siedep. = 80°—83°. $d_4^{11} = 0{,}7413$. $n_\alpha^{11} = 1{,}45245$. $n_\beta^{11} = 1{,}46878$.
$M_\alpha = 29{,}87$ (*28,89*). $EM_\alpha = +\,0{,}98$. $E\Sigma_\alpha = +\,1{,}19$.

Nach diesen Bestimmungen besitzt der Körper ein stark exaltiertes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen, wenn auch die Erhöhung nicht so beträchtlich ist, wie man nach Analogien erwarten sollte.

Dagegen fanden Duden und Lemme[3]) an einem Präparat, das durch mehrfache Destillation von 2,5-Dibromhexan mit Chinolin gewonnen worden war, eine normale Molekularrefrak-

---

[1]) Ber. 41, 2744 (1908). [2]) Ber. 25, 3072 (1892).
[3]) Ber. 35, 1338 (1902).

tion; ja, der gefundene Wert blieb sogar erheblich hinter dem theoretischen zurück.

Siedep. = 87°—89°. $d_4^{20} = 0{,}7727$. $n_D^{20} = 1{,}4450$. $M_D = 28.27$ (*28,93*).
$EM_D = -0{,}66$. $E\Sigma_D = -0{,}80$.

Im stärksten Gegensatz hierzu stehen die Beobachtungen von Reif[1]) und Brühl.[2]) Reif hatte sein Präparat aus Crotonaldehyd und Magnesiumjodäthyl über das Carbinol dargestellt; Brühl benutzte ein Präparat, das aus dem gleichen Carbinol frisch hergestellt worden war und unmittelbar darauf untersucht wurde.

Siedep. = 80°—82°. $d_4^{21} = 0{,}7177$. $n_D^{21} = 1{,}4463$. $M_D = 30{,}47$ (*28,93*).
$EM_D = +1{,}54$. $E\Sigma_D = +1{,}88$. (Reif)

Siedep.$_{752}$ = 77°—78°. $d_4^{12{,}5} = 0{,}72732$. $n_\alpha = 1{,}45133$; $n_D = 1{,}45591$;
$n_\beta = 1{,}46800$; $n_\gamma = 1{,}47855$ bei 12,5°. (Brühl)

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_{10} ⌜$_2$	28,89	28,93	—	—	1,05
Gef.	30,38	30,64	31,37	31,95	1,57
EM	+1,49	+1,71	—	—	+0,52 = 50%
$E\Sigma$	+1,81	+2,08	—	—	+0,63 = 50%

Darnach liegt also in dem Hexadien-2,4 ein Körper von sehr starken optischen Anomalien vor.

Der Unterschied in den Ergebnissen der verschiedenen Forscher erklärt sich leicht, wenn man ihre Angaben über die Dichte der Substanz untereinander und mit der Dichte ähnlicher Verbindungen vergleicht. Aus den in Tabelle I mitgeteilten Zahlen über das spezifische Gewicht acyklischer Diene bei 20° geht hervor, daß für einen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} ⌜$_2$ die Dichte bei 20° ungefähr 0,72 betragen wird. Dem entsprechen die Beobachtungen von Reif und Brühl, die $d_4^{20} = 0{,}718$ und 0,721 fanden, während nach Eijkman $d_4^{20} = 0{,}734$, nach Duden und Lemme sogar 0,773 sein soll. Das Eijkmansche Präparat war daher vermutlich ein wenig, das Duden-Lemmesche dagegen stark polymerisiert. Die Möglichkeit von Beimengungen anderer Art kommt natürlich daneben auch in Betracht.

---

[1]) Ber. 41, 2744 (1908). [2]) Ber. 41, 3713 (1908).

3. Heptadien-2,4, $CH_3—CH=CH—CH=CH—CH_2—CH_3$.

Von Reif (a. a. O.) in analoger Weise gewonnen.

Siedep. = 104°—106°. $d_4^{21,5} = 0{,}7327$. $n_D^{21,5} = 1{,}4486$. $M_D = 35{,}11$ (*33,53*). $EM_D = +\,1{,}58$. $E\Sigma_D = +\,1{,}65$.

4. 6-Methylheptadien-2,4,

$$CH_3—CH=CH—CH=CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

Von Reif (a. a. O.) dargestellt und untersucht.

Siedep. = 114°—116°. $d_4^{25} = 0{,}7401$. $n_D^{25} = 1{,}4397$. $M_D = 39{,}18$ (*38,14*). $EM_D = +\,1{,}04$. $E\Sigma_D = +\,0{,}94$.

5. 7-Methyloctadien-2,4,

$$CH_3—CH=CH—CH=CH—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

Von Reif (a. a. O.) in analoger Weise dargestellt; nur wurde der Alkohol zur Umwandlung in den Kohlenwasserstoff mit Kaliumbisulfat bis auf 220° erhitzt.

Siedep. = 149°. $d_4^{18} = 0{,}7521$. $n_D^{18} = 1{,}4543$. $M_D = 44{,}66$ (*42,74*). $EM_D = +\,1{,}92$. $E\Sigma_D = +\,1{,}55$.

6. Isopren,

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH=CH_2$$

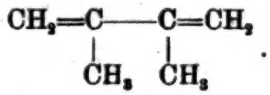
Dieser Körper ist von mehreren Forschern auf verschiedenen Wegen gewonnen, jedoch nur von Gladstone[1]) optisch untersucht worden. Zwei verschiedene Proben — I aus Terpentin durch Erhitzen, II durch trockene Destillation von Kautschuk — lieferten folgende Werte:

I. $d^{18} = 0{,}6766$. $n_D^{18} = 1{,}4079$. $M_D = 24{,}84$ (*24,33*).
II. $d^{18} = 0{,}6709$. $n_D^{18} = 1{,}4041$. $M_D = 24{,}84$ (*24,33*).
$EM_D = +\,0{,}51$. $E\Sigma_D = +\,0{,}75$.

---

[1]) Chem. Soc. 49, 619, 623 (1886).

7. Diisopropenyl,

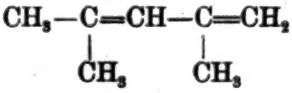


Auch diese von Couturier[1]) entdeckte Verbindung ist wiederholt dargestellt, aber nur von Courtot[2]) optisch nachgeprüft worden. Der Körper wurde von ihm aus der α-α-β-Trimethyl-β-γ-dibrombuttersäure durch Einwirkung von kohlensauren Alkalien oder Pyridin gewonnen; desgleichen durch Wasserabspaltung aus dem Dimethylisopropylcarbinol beim Kochen mit 20 prozent. Schwefelsäure.

Siedep. = 70°. $d^{15} = 0{,}73074$. $n_\alpha = 1{,}4379$; $n_D = 1{,}4421$; $n_\beta = 1{,}4527$, $n_\gamma = 1{,}4622$ bei 15°.

	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_{10}	28,89	28,93	1,05
Gef.	29,49	29,75	1,42
EM	+ 0,60	+ 0,82	+ 0,37 = 35 %
$E\Sigma$	+ 0,73	+ 1,00	+ 0,45 = 35 %

8. 2,4-Dimethylpentadien-2,4,



Für ein Präparat vom Siedep.$_{750}$ = 92°—93°, das aus Mesityloxyd durch Einwirkung von Magnesiumbrommethyl hergestellt worden war, fand Grignard[3]) die folgenden Werte:

I. $d_4^{12} = 0{,}7490$. $n_D^{12} = 1{,}44684$.
II. $d_4^{10} = 0{,}7514$. $n_D^{10} = 1{,}44794$.

Wir stellten ein Vergleichspräparat in folgender, etwas abgeänderter Weise dar:

Zu einer Lösung aus 8 g Magnesium und 48 g Jodmethyl in 100 ccm wasserfreiem Äther ließ man 21,5 g Mesityloxyd in 15 ccm Äther langsam zutropfen, destillierte den Äther dann ab und erhitzte den Rückstand noch 3 Stunden lang auf dem Wasserbade. Nach der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde der rohe Kohlenwasserstoff einmal über wenig entwässerter Oxalsäure und zuletzt über Natrium destilliert.

---

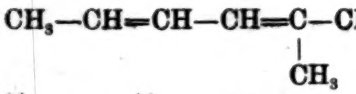
[1]) Bull. [3] **4**, 30 (1890); Ann. chim. [6] **26**, 485 (1892).
[2]) Bull. [3] **35**, 969, 974 (1906). [3]) Thèse de doct. S. 77 (1901).

III. Siedep.$_{759}$ = 92°—94°. $d_4^{17,3}$ = 0,7412. n_α = 1,43663; n_D = 1,44055; n_β = 1,45006; n_γ = 1,45842 bei 17,3°.

Unser Präparat weicht in seinen Eigenschaften von dem Grignards nur wenig ab, und die Werte für die Molekularrefraktion stimmen gut überein.

		d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_7H_{12}		—	—	—	33,46	33,53	1,17
Gef.	I.	0,743	—	1,4432	—	34,27	—
	II.	0,742	—	1,4434	—	34,24	—
	III.	0,739	1,4365	1,4395	33,94	34,20	1,46
EM (im Mittel)		—	—	—	+ 0,48	+ 0,71	+ 0,29 = 25 %
EΣ (im Mittel)		—	—	—	+ 0,50	+ 0,74	+ 0,30 = 25 %

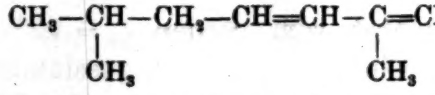
9. 5-Methylhexadien-2,4,



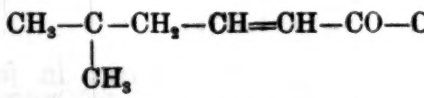
Von Reif (a. a. O.) in der üblichen Weise dargestellt.

Siedep. = 97°—99°. $d_4^{24,5}$ = 0,7192. $n_D^{24,5}$ = 1,4266. M_D = 34,24 (*33,53*).
EM_D = + 0,71. $E\Sigma_D$ = + 0,74.

10. 2,6-Dimethylheptadien-4,6,



Grignard[1]) gibt an, diesen Körper aus synthetischem Methylheptenon,



und Magnesiumjodmethyl erhalten zu haben, und beobachtete folgende Konstanten:

Siedep.$_{755}$ = 143°—145°. d_4^{10} = 0,7648. n_D^{10} = 1,46202.
M_D = 44,57 (*42,74*). EM_D = 1,83. $E\Sigma_D$ = 1,48.

Da die Molekularrefraktion der Substanz danach wesentlich höher wäre, als man von einer Verbindung mit einer gestörten Konjugation erwarten sollte, haben wir versucht, ein Präparat auf dem von Grignard eingeschlagenen Wege

[1]) Thèse, S. 81 (1901).

darzustellen, um seine Beobachtungen nachprüfen zu können. Wir erhielten jedoch trotz genauer Einhaltung der Vorschriften von Léser[1]) und Tiemann[2]) bei der Kondensation von Isovaleraldehyd mit Aceton bei zwei Versuchen so geringe Mengen reinen Methylheptenons, daß wir auf die Durchführung unserer Absicht verzichten mußten.

Da bei der Kondensation eines Gemisches von Isovaleraldehyd und Aceton eine ganze Reihe von Verbindungen gebildet werden kann und auch tatsächlich entsteht,[3]) so liegt die Vermutung nahe, daß das von Grignard verwendete Methylheptenon nicht frei von Nebenprodukten, und demzufolge auch sein Kohlenwasserstoff nicht einheitlich gewesen ist. Übrigens hat Grignard keine Versuche zur Feststellung der Konstitution seiner Substanz angestellt und die oben stehende Formel nur aus Wahrscheinlichkeitsgründen angenommen.

Die gleiche Konstitution soll nach Tiemann[4]) einem Isogeraniolen[5]) zukommen, das durch Destillation von Oxydihydroisogeraniumsäure gewonnen wurde und folgende Konstanten besitzt:

Siedep. = 140°—142°. $d^{17} = 0{,}7610$. $n_D^{17} = 1{,}45409$. $M_D = 44{,}23$ (*42,74*).
$EM_D = 1{,}49$. $E\Sigma_D = 1{,}20$.

Auch bei diesem Präparat erscheint die Exaltation der Molekularrefraktion noch etwas zu hoch. Da der Körper bisher nur einmal dargestellt und chemisch nicht weiter untersucht wurde, bleibt es vorläufig fraglich, ob die Substanz rein war und die Refraktion richtig bestimmt wurde.

---

[1]) Bull. [3] **17**, 108 (1897).

[2]) Ber. **33**, 561 (1900).

[3]) Vgl. z. B. Tiemann, Ber. 28, 2117 (1895); **33**, 561 (1900).

[4]) Ber. **33**, 565 (1900).

[5]) In der Originalliteratur wie in den Lehr- und Handbüchern gehen unter dem Namen „Isogeraniolen" zwei verschiedene Substanzen: die ringförmige, meist als Cyklogeraniolen bezeichnete Verbindung, die durch Erhitzen von Geraniolen mit Schwefelsäure entsteht, und der oben erwähnte Körper, für den zweckmäßig ausschließlich der rationelle Name 2,6-Dimethylheptadien-4,6 zu benutzen wäre.

Tabelle IA: Acyklische

Nr.	Strukturformel	Brutto-formel	Mol.-Gew.	Siedep.
1	$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$	C_5H_8	68,06	40°—41°
2	$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$	C_6H_{10}	82,08	77°—78° (752)
3	$CH_3-CH=CH-CH=CH$ $\quad\quad\quad

Kohlenwasserstoffe.

d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	Exaltation für M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	Σ_α	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
0,683		1,4229		+ 1,02			+1,50	
0,720	1,4480	1,4525	+ 1,49	+ 1,71	+ 0,52	+1,81	+2,08	+ 0,63 = 50%
0,734		1,4493		+ 1,58			+1,65	
0,744		1,4420		+ 1,04			+0,94	
0,751		1,4534		+ 1,92			+1,55	
0,671		1,4051		+ 0,51			+0,75	
0,726	1,4357	1,4399	+ 0,60	+ 0,82	+ 0,37	+0,73	+1,00	+ 0,45 = 35%
0,739	1,4365	1,4395	+ 0,48	+ 0,71	+ 0,29	+0,50	+0,74	+ 0,30 = 25%
0,723		1,4286		+ 0,71			+0,74	
0,757		1,4528		+ 1,49			+1,20	
0,807		1,4831		+ 1,42			+0,94	

Siedep.$_{750}$ = 195°—197°; Siedep.$_8$ = 76°—78°.

I. $d_4^{11,3}$ = 0,814. $n_D^{11,3}$ = 1,48686. M_D = 52,98 (*51,55*).

II. $d_4^{9,2}$ = 0,814. $n_D^{9,4}$ = 1,48676. M_D = 52,96 (*51,55*).

Im Mittel: EM_D = + 1,42. $E\Sigma_D$ = + 0,94.

Die ersten fünf in der Tabelle verzeichneten Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen mit einem ungestörten System

konjugierter Doppelbindungen und weisen dementsprechend sämtlich eine kräftige Exaltation der Molekularrefraktion auf. Die Molekulardispersion ist bis jetzt leider nur am Hexadien-2,4, dem Isodiallyl, bestimmt. In diesem Fall ist sie gleichfalls sehr bedeutend über die Norm erhöht, denn die Exaltation beträgt rund die Hälfte des theoretischen Wertes. Ähnliche Zahlen werden sich vermutlich bei der Prüfung anderer Verbindungen dieser Gruppe ergeben, die wir gelegentlich auszuführen gedenken.

Ein Normalwert für die Exaltation der spezifischen Refraktion innerhalb dieser Körperklasse läßt sich aus dem zurzeit vorliegenden Beobachtungsmaterial zwar nicht mit voller Sicherheit ableiten, jedoch mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annähernd berechnen. Sieht man von dem Körper Nr. 4 ab, so bewegen sich die Werte für $E\Sigma_D$ zwischen 1,50 und 2,08. Berücksichtigt man nun die Tatsache, daß alle diese Verbindungen zur Polymerisation neigen, und zwar um so mehr, je niedriger ihr Molekulargewicht ist, so wird man annehmen dürfen, daß bei dem Pentadien aus diesem Grunde die Molekularrefraktion vermutlich zu niedrig gefunden worden ist, der Werth $E\Sigma_D = +\,1{,}50$ für diesen Körper also zu klein ist. Dazu stimmt die Tatsache, daß bei dem besonders sorgfältig untersuchten Hexadien-2,4 (Nr. 2) von verschiedenen Beobachtern ein höherer Wert für die Exaltation festgestellt worden ist, nämlich $E\Sigma_D = +\,1{,}82$ und $+\,2{,}08$, im Mittel $+\,1{,}95$. Man wird daher kaum fehlgehen, wenn man die Exaltation für Σ_D bei völlig reinen Kohlenwasserstoffen mit einer ungestörten Konjugation im Mittel zu etwa $+\,1{,}8$ annimmt. Vielleicht liegt der wahre Wert noch etwas höher.

Daß die Erhöhung der spezifischen Refraktion beim 6-Methylheptadien-2,4 (Nr. 4) nur etwa halb so groß ist, mag seine Ursache in der Beschaffenheit des untersuchten Präparates haben. Möglicherweise spricht sich jedoch hierin ein Einfluß der Seitenkette aus. Vergleicht man nämlich die Formeln und Konstanten der Kohlenwasserstoffe mit einer gestörten Konjugation (Nr. 6—11) untereinander, so findet man, daß nach den bisher vorliegenden Beobachtungen bei diesen Verbindungen eine Seitenkette, die an ein endständiges Kohlenstoffatom des konjugierten Systems getreten ist (Nr. 9 und 11)

die Exaltation ungefähr ebenso stark herabdrückt, wie eine solche, die von einem der beiden zentralen Kohlenstoffatome abzweigt (Nr. 6—8). Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß sich dieser Einfluß, wenn auch in abgeschwächtem Maße, auch dann noch geltend macht, wenn die Seitenkette sich nicht mehr in direkter Verbindung mit dem konjugierten System befindet, sondern an einem diesem benachbarten Kohlenstoffatom haftet.

Es muß jedoch ausdrücklich betont werden, daß dies vorläufig nur eine Vermutung ist, über deren Richtigkeit besondere Versuche entscheiden müssen.

Durch den Eintritt einer zentralen oder einer seitlichen Störung sinkt die Exaltation für Σ_D im Mittel auf etwa + 0,8, wenn man den Körper Nr. 10, bei dem die Reinheit der untersuchten Präparate sehr zweifelhaft ist, vorläufig außer Betracht läßt. Angenähert kann man also sagen, daß bei diesen Kohlenwasserstoffen jede Störung der Konjugation die ursprüngliche Anomalie des Brechungsvermögens um rund die Hälfte vermindert.

Auffällig ist, daß das Diisopropenyl (Nr. 7), in dem beide zentralen Kohlenstoffatome der Konjugation mit Methylgruppen verbunden sind, nach den vorliegenden Angaben eine stärkere optische Exaltation aufweist als Verbindungen mit einfach gestörter Konjugation. Ob dies tatsächlich zutrifft, müssen wir vorläufig dahingestellt sein lassen, da unsere Bemühungen, genügende Mengen eines reinen Präparates für eine Wiederholung der Bestimmungen herzustellen, bis jetzt nicht den gewünschten Erfolg hatten.

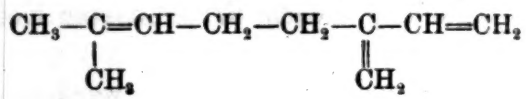
Die wenigen Angaben über die Dispersion lassen erkennen, daß auch sie durch eine Störung stark herabgemindert wird, denn bei den beiden daraufhin untersuchten Kohlenwasserstoffen ist die Exaltation für $\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ nur $^1/_2$—$^3/_5$ mal so groß wie bei dem Isodiallyl.

Auf der Suche nach etwaigen Ausnahmen von den im Vorstehenden besprochenen Gesetzmäßigkeiten haben wir keinen Fall auffinden können, in dem mit Sicherheit ein Widerspruch mit jenen Regeln vorläge. Allerdings fehlt es nicht an Angaben, nach denen acyklische Diene mit ungestörter oder einfach gestörter Konjugation normales Brechungsvermögen

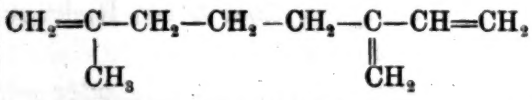
besitzen sollen, aber stets erkennt man, daß entweder Polymerisation schuld an der scheinbaren Ausnahme trägt, oder die Reinheit des betreffenden Körpers fraglich ist.

Um wenigstens ein Beispiel hierfür zu bringen, wählen wir das bekannte

Myrcen,



oder



Dieses olefinische Terpen ist bis jetzt nur durch fraktionierte Destillation aus dem Bayöl gewonnen worden. Von den Literaturangaben über seine physikalischen Eigenschaften kommen hier folgende in Betracht:

I.[1]) Siedep.$_{774}$ = 166°—168°; Siedep.$_{33}$ = 74°—75°. d^{20}_{20} = 0,8020. n_D = 1,4645. M_D = 46,97 (*46,95*). EM_D = +0,02. $E\Sigma_D$ = +0,01.

II.[2]) Siedep.$_{25}$ = 70°. $d^{15,8}_{4}$ = 0,8028. n_α = 1,46684; n_β = 1,48061; n_γ = 1,48923 bei 15,8°.

	M_α	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$	
Ber. für $C_{10}H_{16}$	46,81	—	—	1,66	
Gef.	47,03	48,21	48,95	1,92	
EM	+ 0,22	—	—	+ 0,26	= 16%
EΣ	+ 0,16	—	—	+ 0,19	= 16%

Die optischen Bestimmungen bieten das typische Bild, das man so häufig bei leicht polymerisierbaren Körpern findet: scheinbar normale Molekularrefraktion neben deutlich vorhandener Exaltation der Molekulardispersion. Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß die untersuchten Präparate bereits mehr oder weniger polymerisiert waren. Die Frage ihrer Einheitlichkeit braucht nicht erörtert zu werden.

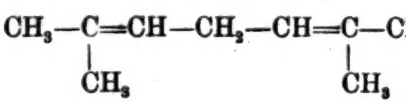
Umgekehrt findet man auch hin und wieder für einen zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff ohne Konjugation Exaltationen der Molekularrefraktion oder -dispersion angegeben, oder es ist für eine Verbindung mit gestörter Konjugation eine so hohe Exaltation gefunden worden, wie man

[1]) Chapman, C. Bl. 1903, I, 1028.
[2]) Eijkman, C. Bl. 1907, II, 1211.

sie sonst nur bei Substanzen mit ungestörter Konjugation beobachtet. Alle diese Angaben gehen entweder in eine Zeit zurück, in der man spektrochemische Messungen noch nicht mit der erforderlichen Genauigkeit auszuführen vermochte, oder die Beschreibung der Präparate läßt ohne weiteres die Wertlosigkeit dieser Bestimmungen erkennen.

Soweit unsere Kenntnis der Literatur reicht, verdient lediglich noch das

Ocimen,



Erwähnung.

Dieser Körper ist, wie das Myrcen, bis jetzt nur als natürliches Produkt bekannt. Er wurde im Öl des auf Java vorkommenden Ocimum Basilicum von van Romburgh aufgefunden und von diesem Forscher, sowie besonders von Enklaar genauer untersucht.

Den Arbeiten dieser Chemiker entnehmen wir die folgenden Daten:

I.[1]) Siedep.$_{21}$ = 73°—74°. d^{15} = 0,801. n_D^{15} = 1,4861.

II.[2]) Siedep.$_{30}$ = 81°. d^{15} = 0,8031. n_D^{18} = 1,4857.

III.[3]) Siedep.$_{21}$ = 79°—81°. d^{20} = 0,797. n_D^{19} = 1,4863.

IV.[4]) d_4^{21} = 0,7990. n_α^{21} = 1,4809. n_γ^{21} = 1,5084.

		M_α	M_D	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}$		46,81	46,95	—	1,66
Gef.	I.	—	48,83	—	—
	II.	—	48,84	—	—
	III.	—	49,03	—	—
	IV.	48,46	—	50,80	2,34
EM		+ 1,65	+ 1,95	—	+ 0,68 = 41 %
EΣ		+ 1,21	+ 1,43	—	+ 0,50 = 41 %

Nach diesen Beobachtungen würde die Verbindung ein derartig erhöhtes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen, wie es für die acyklischen Diene mit ungestörter Konjugation charakteristisch ist, während in der oben gegebenen

[1]) van Romburgh, C. Bl. 1901, I, 1006. (Referat von Schimmel & Co.)
[2]) Enklaar, Rec. 26, 162 (1907). [3]) Enklaar, Rec. 26, 177 (1907).
[4]) Enklaar, Rec. 27, 432 (1908).

Formel das konjugierte System durch den Eintritt eines Methyls gestört ist.

Da die Konstitution des Ocimens noch nicht mit völliger Sicherheit festgestellt worden ist, könnte man denken, daß die angenommene Formel unrichtig ist. Wahrscheinlicher ist jedoch die folgende Erklärung des Sachverhalts.

Das Ocimen kann sich in eine isomere Verbindung, das Alloocimen, umlagern, die nach den Beobachtungen von Enklaar eine außerordentlich starke Exaltation der Refraktion und Dispersion aufweist. Diese Umwandlung des Ocimens erfolgt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck mit so großer Geschwindigkeit, daß vermutlich auch bei der Destillation im Vakuum ein Teil des Ocimens sich in die Alloverbindung verwandeln, und somit allen Ocimenpräparaten etwas von der isomeren Substanz beigemengt sein wird. Schon ein geringer Gehalt an Alloocimen würde aber die auffällige Höhe der beim Ocimen gefundenen Refraktion und Dispersion befriedigend erklären. Nach den neuesten Bestimmungen von Enklaar[1]) beträgt nämlich beim Alloocimen die Exaltation für M_a nicht weniger als + 6,1 und für $M_\gamma - M_a$ + 2,84 = 171 %.

B. Styrole.

1. Styrol, $C_6H_5—CH=CH_2$.

Das einfachste Styrol ist häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die Präparate wurden im wesentlichen nach drei verschiedenen Methoden gewonnen: a) durch Erhitzen von Zimtsäure mit Baryt (I)[2]); b) aus β-Brom- oder β-Jodhydrozimtsäure und Soda (II,[3]) III[4])); c) aus Phenylmethylcarbinol, indem der Alkohol zunächst in das entsprechende Chlorid verwandelt und dieses dann 6 Stunden lang mit Pyridin im Rohr auf 130° erhitzt wurde (IV).[5])

---

[1]) Privatmitteilung. — Mit der Aufklärung der Natur dieses interessanten Körpers ist Herr Enklaar weiter beschäftigt.

[2]) Brühl, Ann. Chem. **235**, 13 (1886).

[3]) Nasini u. Bernheimer, Gazz. **15**, 85 (1885).

[4]) H. Biltz, Ann. Chem. **296**, 274 (1897).

[5]) Klages u. Keil, Ber. **36**, 1632 (1903).

Wir selbst haben das Styrol direkt aus dem genannten Carbinol dargestellt. Zu dem Zweck ließen wir auf Benzaldehyd die $2^1/_2$fache molekulare Menge Magnesiumjodmethyl einwirken, destillierten nach beendigter Reaktion den Äther ab und erhitzten den Rückstand 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade. Das in üblicher Weise isolierte Reaktionsprodukt wurde alsdann mit dem gleichen Gewicht entwässerter Oxalsäure erhitzt und der Kohlenwasserstoff zum Schluß über Natrium rektifiziert (V).

Ein zweites Präparat gewannen wir nach der Methode b aus β-Bromhydrozimtsäure und Soda (VI). Wir möchten dieses alte Verfahren am meisten empfehlen, da es sofort ein sehr reines, konstant siedendes Produkt liefert.

Die Beobachtungen der verschiedenen Forscher an den einzelnen Präparaten sind im Folgenden zusammengestellt.

	Siedep.	d^t_4	n^t_α	n^t_D	n^t_β	n^t_γ
I.	140° (760)	0,9074 (20)	1,54030	—	1,56312	1,57888
II.	145,5°	0,90595 (17)	1,53699	1,54344	1,56036	1,57588
III.	43° (17)	0,911 (15)	—	1,5457	—	—
IV.	146° (759) 33° (10)	0,9121 (13)	—	1,5488	—	—
V.	145°—146° (761)	0,9073 (19,9)	1,53782	1,54486	1,55569	1,57249
VI.	40° (14)	0,9103 (16,6)	1,54191	1,54849	1,56593	1,58163

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_8		35,09	35,24	—	—	1,52
Gef.	I.	36,01	—	37,26	38,12	2,11
	II.	35,85	36,23	—	—	2,15
	III.	—	36,14	—	—	—
	IV.	—	36,25	—	—	—
	V.	35,88	36,28	[36,88]	[37,78]	[1,90]
	VI.	35,99	36,35	37,30	38,15	2,16
EM (im Mittel)		+ 0,84	+ 1,01	—	—	+ 0,62 = 41 %
EΣ (im Mittel)		+ 0,82	+ 0,97	—	—	+ 0,59 = 41 %

Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Beobachtungen ist im allgemeinen befriedigend. Nur die Messungen der blauen und violetten Wasserstofflinie am Präparat V sind

anscheinend nicht ganz zuverlässig; die betreffenden Werte sind daher bei der Bildung der Mittelwerte nicht berücksichtigt worden.

2. β-Methylstyrol, $C_6H_5-CH=CH-CH_3$.

Dieser Körper ist optisch bis jetzt nur von Klages untersucht worden. Klages verwandelte Äthylphenylcarbinol in das zugehörige Chlorid, erhitzte dieses mit 2 Mol.-Gew. Pyridin im Rohr oder unter Rückfluß auf 125° und reinigte das Reaktionsprodukt durch Destillation.

Die einzelnen, von Klages erhaltenen Präparate weisen ziemlich beträchtliche Unterschiede in ihren Eigenschaften auf, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D
I.[1])	74° (13)	0,908	—	—
II.[2])	72°—74° (15)	0,929	1,5455	40,18 (*39,85*)
III.[3])	176°—178° (754)	0,912	1,5461	40,96
IV.[3])	177° (756)	0,914	1,5492	41,11
V.[3])	177° (756)	0,918	1,5469	40,80

Von den Angaben anderer Autoren sei erwähnt, daß Perkin[4]) den Siedep. 174°—175° und die Dichte $d_4^{20} = 0{,}913$ beobachtete, während Kunckell[5]) den Siedep.$_{10}$ = 65°—67° und die wesentlich niedrigere Dichte $d^{15} = 0{,}908$ oder $d_4^{20} = 0{,}902$ fand.

Die höchste aus den Klagesschen Werten berechnete Exaltation der Molekularrefraktion beträgt für M_D + 1,26; in einem Falle ist sie dagegen so gering, + 0,33, daß der Körper im Widerspruch zu den Brühlschen Regeln fast optisch normal erscheinen könnte.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse haben wir die optische Untersuchung des Körpers wiederholt. Äthylphenylcarbinol wurde durch 10 stündiges Einleiten von Chlorwasserstoff unter Eiskühlung in das Chlorid verwandelt, dieses 4 Stunden lang mit der bimolekularen Menge Pyridin im Rohr auf 140° erhitzt, das Reaktionsprodukt in etwa 2 prozent. Schwefelsäure eingetragen, mit Äther aufgenommen, getrocknet und im Vakuum

---

[1]) Ber. **35**, 2252 (1902). [2]) Ber. **36**, 621 (1903).
[3]) Ber. **36**, 2574 (1903).
[4]) Chem. Soc. 1877, II, 666; **59**, 1010 (1891). [5]) Ber. **36**, 772 (1903).

rektifiziert. Es war anfangs chlorhaltig; erst nach dreimaliger Destillation wurde ein völlig chlorfreies, konstant siedendes Präparat erhalten. Wir vermuten daher, daß das eine Klagessche Produkt (II) noch chlorhaltige Beimengungen enthalten hat.

Siedep.$_{13}$ = 65,5°. $d_4^{18,7} = 0{,}9145$; daraus $d_4^{20} = 0{,}913$. $n_\alpha = 1{,}54257$; $n_D = 1{,}54967$; $n_\beta = 1{,}56600$; $n_\gamma = 1{,}58103$ bei 18,7°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{10}	39,66	39,85	—	—	1,63
Gef.	40,67	41,10	42,10	43,04	2,37
EM	+ 1,01	+ 1,25	—	—	+ 0,74 = 45 %
EΣ	+ 0,86	+ 1,06	—	—	+ 0,62 = 45 %

Unsere reine Substanz zeigt also die gleiche optische Exaltation, wie das beste Klagessche Präparat.

In den Klagesschen Arbeiten über Styrole sind noch einige höhere Homologe des β-Methylstyrols beschrieben. So wurde auf analogem Wege das β-Äthylstyrol,[1]) nach einer anderen Methode das β-n-Propylstyrol[2]) gewonnen. Bei der ersteren Substanz fand Klages $M_D = 45{,}52$, statt ber. 44,45; bei der letzteren $M_{D_4'} = 49{,}30$, statt ber. 49,05.

Es ist zu vermuten, daß eine Nachprüfung an besonders sorgfältig gereinigten Präparaten — bei dem Propylderivat hält Klages selber eine Verunreinigung für möglich — auch bei der zweiten Verbindung eine Erhöhung der Refraktion nachweisen würde, doch glaubten wir, angesichts der sehr guten Übereinstimmung der Werte, die wir beim Styrol und β-Methylstyrol erhalten hatten, hiervon absehen zu dürfen, zumal wir aus der Literatur noch die folgenden vier Beispiele anführen können, die unseren Beobachtungen zur Bestätigung dienen.

3. β-Isopropylstyrol,

$$C_6H_5—CH=CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3 .$$

Dieser Körper ist von Klages[3]) und Kunckell[4]) untersucht worden. Klages stellte die Verbindung auf analogem

[1]) Ber. 37, 2312 (1904).
[2]) Ber. 39, 2592 (1906).
[3]) Ber. 37, 2316 (1904).
[4]) Ber. 37, 1088 (1904).

Wege wie das β-Methylstyrol dar (I); Kunckell gewann sie durch Reduktion des Körpers $C_6H_5—CCl=CBr—CH(CH_3)_2$ mit Natrium in alkoholhaltigem Äther (II).

I. Siedep.$_{757}$ = 207°; Siedep.$_{26}$ = 102°—103°. $d_4^{14,6}$ = 0,8903. $n_D^{14,6}$ = 1,5248. M_D = 50,24 (*49,05*). EM_D = + 1,19. $E\Sigma_D$ = + 0,82.

II. Siedep. = 201°—202°. $d_4^{14,4}$ = 0,887. n_D^{20} = 1,5251. M_D = 50,49 (*49,05*). EM_D = + 1,44. $E\Sigma_D$ = + 0,99.

4. β-sec. Butylstyrol,

$$C_6H_5—CH=CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3$$

Wurde von Klages[1]) aus Benzaldehyd und Magnesiumjodamyl über das Carbinol und Chlorid dargestellt.

Siedep.$_9$ = 100°—103°. d_4^{15} = 0,8906. n_D^{15} = 1,5277. M_D = 55,33 (*53,66*). EM_D = 1,67. $E\Sigma_D$ = 1.04.

5. β-Octenylstyrol,

$$C_6H_5—CH=CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$$

Dieser Körper wurde gleichfalls von Klages[2]) gewonnen. Als Ausgangsmaterialien dienten Citronellal, Magnesium und Brombenzol. Die Darstellung war die übliche.

Siedep.$_{9,5}$ = 152°. d_4^{17} = 0,8947. n_D^{17} = 1,5276. M_D = 73,69 (*71,66*). EM_D = + 2,03. $E\Sigma_D$ = + 0,95.

6. 1,4-Diphenyl-1-äthylbuten-3,

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_2—CH=CH—C_6H_5}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3$$

Wurde ganz vor kurzem von Rupe und Bürgin[3]) neben einem isomeren Kohlenwasserstoff aus Cinnamylchlorid und Magnesium gewonnen.

Siedep.$_{11}$ = 190°. d^{20} = 0,9915. n_D^{20} = 1,58800. M_D = 80,23 (*78,00*). EM_D = + 2,23. $E\Sigma_D$ = + 0,94.

---

[1]) Curtius-Festschrift, S. 125 (1907).
[2]) A. a. O. S. 131 (1907). [3]) Ber. **43**, 175 (1910).

7. α-Methylstyrol,

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 .$$

Diese Verbindung ist mehrfach optisch geprüft worden.

Grignard[1]) gewann sie durch Erhitzen des Dimethylphenylcarbinols mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (I).

Klages[2]) verwandelte Acetophenon durch Behandlung mit 2 Molgew. Magnesiumhalogenmethyl und 6 stündiges Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 100° direkt in den Kohlenwasserstoff (II).

Tiffeneau[3]) stellte ihn durch langsames Erhitzen des Carbinols mit entwässerter Oxalsäure bis auf 190° dar (III).

Wir selbst haben nach dieser letzten Methode kein konstant siedendes Präparat erhalten, während das Verfahren von Klages uns regelmäßig ohne Schwierigkeit brauchbare Produkte lieferte (IV u. V).

	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D
I.	158°—160° (748)	0,908	1,5374	40,56 (*39,85*)
II.	161°—163°	0,908	1,5329	40,41
III.	161°—162°	0,906	1,5334	40,43
IV.	162°—165°	0,908	1,5347	40,50
V.	54°—55° (14)	0,911	1,5364	40,47

Die Übereinstimmung ist, wie ersichtlich, sehr befriedigend.

Die vollständigen Werte für unsere Präparate lassen wir hier folgen.

IV. $d_4^{19,8} = 0,9078$. $n_\alpha = 1,52893$; $n_D = 1,53492$; $n_\beta = 1,54959$; $n_\gamma = 1,56284$ bei 19,8°.

V. $d_4^{17,4} = 0,9134$. $n_\alpha = 1,53257$; $n_D = 1,53842$; $n_\beta = 1,55353$; $n_\gamma = 1,56637$ bei 17,4°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}\Gamma_4$	39,66	39,85	—	—	1,63
Gef. IV.	40,12	40,50	41,42	42,24	2,12
Gef. V.	40,10	40,47	41,41	42,20	2,10
EM_D (im Mittel)	+ 0,45	+ 0,64	—	—	+ 0,48 = 29%
$E\Sigma_D$ (im Mittel)	+ 0,38	+ 0,54	—	—	+ 0,41 = 29%

[1]) Thèse, S. 100 (1901).

[2]) Ber. **35**, 3506 (1902).

[3]) Ann. chim. [8] **10**, 145 (1907).

8. α,β-Dimethylstyrol,

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CH_3$$

Dieser Körper bietet, ähnlich wie das Hexadien-2,4, ein lehrreiches Beispiel dafür, wie sehr der optische Befund von der Darstellungsart und Güte der Präparte abhängen kann.

Klages hat die Substanz dreimal dargestellt.

Das erste Präparat wurde aus Acetophenon und 2 Molgew. Magnesiumjodäthyl durch 5 stündiges Erhitzen des Reaktionsprodukts auf dem Wasserbade gewonnen.[1])

Siedep. 191°—193°. $d_4^{15} = 0{,}9221$; daraus $d_4^{20} = 0{,}918$.

Das zweite Mal isolierte Klages erst das Methyläthylphenylcarbinol, wandelte es in das entsprechende Chlorid um und zerlegte dieses durch 3 stündiges Kochen mit Pyridin.[2])

Siedep.$_{14}$ = 76°—78°. $d_4^{21,5} = 0{,}9033$; daraus $d_4^{20} = 0{,}905$.
$n_D^{21,5} = 1{,}5280$. $M_D = 45{,}03$ (*44,45*).

Bei dem dritten Versuch wurde in das Reaktionsgemisch aus Acetophenon und ätherischem Magnesiumjodäthyl (2 Molgew.) $^1/_2$ Stunde lang trockenes Ammoniak eingeleitet und dann das Ganze durch überschüssige Säure zersetzt.[3])

Siedep.$_{760}$ = 188°—191°; Siedep.$_{17}$ = 81°—82°. $d_4^{22} = 0{,}909$; daraus
$d_4^{20} = 0{,}911$. $n_D^{22} = 1{,}5288$. $M_D = 44{,}81$ (*44,45*).

Es wurde also für die Molekularrefraktion das eine Mal eine recht mäßige Exaltation, das andere Mal ein annähernd normaler Wert gefunden.

Unsere eigenen Versuche ergaben Folgendes:

Für die Herstellung des ersten Präparates gingen wir vom Methyläthylphenylcarbinol aus, das in einer Ausbeute von 58,5% d. Th. aus Acetophenon gewonnen wurde. Siedep.$_{25}$ 107° bis 110°.

Beim Erhitzen des Carbinols mit entwässerter Oxalsäure auf 190°—200° ging ein Produkt über, das anfangs zwischen 185° und 195° siedete und nach viermaliger Rektifikation bei 187°—189° überging.

---

[1]) Ber. 35, 2641 (1902). [2]) Ber. 35, 3507 (1902).
[3]) Ber. 35, 3508 (1902).

$d_4^{19,6} = 0{,}9286$. $M_\alpha = 43{,}92$ (*44,23*). $M_D = 44{,}28$ (*44,45*).
$M_\gamma - M_\alpha = 2{,}32$ (*1,74*).

Das hohe spezifische Gewicht und mehr noch der Umstand, daß die Molekularrefraktion normal, die Molekulardispersion dagegen stark erhöht gefunden wurde, beweisen, daß diesem Präparat des Kohlenwasserstoffs noch unverändertes Carbinol oder Acetophenon beigemengt war.

Bei dem zweiten Versuche wurde der Kohlenwasserstoff direkt nach dem ersten Klagesschen Verfahren gewonnen (I).

Nach der Untersuchung ließ man das Präparat über Nacht mit Hydroxylamin in alkoholisch-wässeriger Lösung stehen, um etwa noch vorhandenes Acetophenon zu entfernen, und untersuchte den zurückgebliebenen Kohlenwasserstoff zum zweiten Male.

I. Siedep. = 187°—189°. $d_4^{19,7} = 0{,}9095$. $n_\alpha = 1{,}52930$;
$n_D = 1{,}53496$; $n_\beta = 1{,}54895$; $n_\gamma = 1{,}56172$.
II. Siedep. = 187°—189°. $d_4^{19,7} = 0{,}9088$. $n_\alpha = 1{,}52833$;
$n_D = 1{,}53387$; $n_\beta = 1{,}54785$; $n_\gamma = 1{,}56048$.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}$		44,23	44,45	—	—	1,74
Gef.	I.	44,82	45,22	46,19	47,09	2,27
	II.	44,79	45,18	46,16	47,03	2,24
EM (im Mittel)		+ 0,58	+ 0,75	—	—	+ 0,52 = 30%
EΣ (im Mittel)		+ 0,44	+ 0,57	—	—	+ 0,39 = 30%

Das reine α,β-Dimethylstyrol ist danach zweifellos eine Substanz von mittlerer optischer Anomalie.

9. β,β-Dimethylstyrol,

$$C_6H_5—CH=C(CH_3)—CH_3$$

Optische Untersuchungen über diese Substanz liegen von Grignard und von Klages vor.

Ersterer[1]) stellte das Dimethylbenzylcarbinol dar und entzog ihm durch 24 stündiges Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade 1 Molgew. Wasser.

[1]) Thèse, S. 59, 104 (1901).

Carbinol: Siedep.$_{10}$ = 103°—105°. Schmelzp. = 0°. $d_4^{13,7}$ = 0,9822. $n_D^{13,7}$ = 1,51950.

Styrol: Siedep.$_{748}$ = 183°—185°; Siedep.$_{11}$ = 76°—77°. d_4^{11} = 0,9205, daraus d_4^{20} = 0,913. n_D^{11} = 1,53707. M_D = 44,79 (*44,45*). EM_D = + 0,34. $E\Sigma_D$ = + 0,26.

Klages[1]) gewann das Carbinol aus Phenylessigester und Magnesiumjodmethyl und verwandelte den Alkohol auf dem Wege über das Chlorid in den Kohlenwasserstoff.

Carbinol: Siedep.$_{14}$ = 127°—128°. Schmelzp. = 24°. d_4^{19} = 0,9774.

Styrol: Siedep.$_{14}$ = 76°—77°. $d_4^{14,5}$ = 0,9022; daraus d_4^{20} = 0,898. $n_D^{14,4}$ = 1,5280. M_D = 45,09 (*44,45*). EM_D = +0,64. $E\Sigma$ = +0,48.

Da die Angaben der beiden Forscher über die Eigenschaften des Carbinols ziemlich voneinander abweichen, haben wir zunächst diese Substanz nach dem Klagesschen Verfahren dargestellt. Angewendet wurden 6,6 g Magnesium, 15 g Phenylessigester und 39 g Jodmethyl. Der erhaltene Alkohol besaß folgende Eigenschaften:

Siedep.$_{16}$ = 106,2°—107,4°. d_4^{16} = 0,9790. n_D^{16} = 1,51735. M_D = 46,41 (*46,37*).

Ein anderes, nach Grignard dargestelltes Präparat siedete bei 113°—115° unter 24 mm Druck und blieb, wie das erste, bei Zimmertemperatur flüssig.

Unsere Beobachtungen stimmen somit im Wesentlichen mit denen von Grignard überein.

Dagegen gelang die Umwandlung des Alkohols in den Kohlenwasserstoff durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht, was vermutlich an der schlechten Beschaffenheit des angewandten Anhydrids lag. Um kein Material zu verlieren, leiteten wir in das entstandene Acetat — Siedep.$_{18}$ = 118° bis 121° — 10 Stunden lang trocknes Salzsäuregas ein und erhitzten das Chlorid nach Klages 4 Stunden lang mit Pyridin auf 124°.

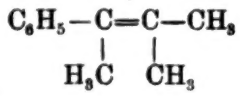
Styrol: Siedep.$_{757}$ = 183°—185°. $d_4^{19,6}$ 0,8986. n_α = 1,52185; n_D = 1,52733; n_β = 1,54105; n_γ = 1,55357 bei 19,6°.

---

[1]) Ber. 37, 1722 (1904).

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}$	44,23	44,45	—	—	1,74
Gef.	44,82	45,23	46,20	47,07	2,25
EM	+ 0,59	+ 0,78	—	—	+ 0,51 = 30%
EΣ	+ 0,45	+ 0,59	—	—	+ 0,39 = 30%

10. α,α,β-Trimethylstyrol,



9 g Magnesium, die mit Jodmethyl angeätzt waren, wurden mit 90 ccm Äther übergossen und allmählich mit 50 g Isopropylbromid versetzt. Dazu ließ man eine Lösung von 21 g Acetophenon in 18 g Äther tropfen, wobei anfangs mit Eiswasser gekühlt wurde. Man verjagte darauf den Äther, erhitzte den Rückstand 6 Stunden lang auf dem Wasserbade und arbeitete schließlich das Reaktionprodukt in der üblichen Weise auf.

Es war nicht der Kohlenwasserstoff, sondern das Carbinol entstanden, das unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt destillierte. Zur Wasserentziehung wurde es mit wasserfreier Oxalsäure erhitzt und zweimal rektifiziert. Bei der letzten Destillation gingen gleich große Anteile bei 190,5°—192° (I) und bei 192°—193,5° (II) über, die getrennt untersucht wurden.

Da der Körper noch nicht bekannt ist, wurde er analysiert.

0,1142 g gaben 0,3766 CO_2 und 0,1047 g H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{14}$	Gef.
C	90,3	89,9
H	9,7	10,0

Bei einer zweiten Darstellung wurde der Alkohol, das Methylisopropylphenylcarbinol, zunächst in reinem Zustand isolirt. Unter einem Druck von 24 mm ging er konstant bei 118° über. Der daraus gewonnene Kohlenwasserstoff (III) besaß den Siedep.$_{22}$ = 88°—90°.

	d_4^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	n_γ^t
I.	0,8970 (19,8°)	1,51494	1,51997	1,53217	1,54311
II.	0,8968 (19,1°)	1,51481	1,51989	1,53200	1,54291
III.	0,8935 (19,4°)	1,51389	1,51897	1,53097	1,54185

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}$		48,80	49,05	—	—	1,85
Gef.	I.	49,11	49,51	50,50	51,37	2,26
	II.	49,11	49,53	50,48	51,34	2,23
	III.	49,22	49,62	50,59	51,44	2,22
EM (im Mittel)		+ 0,35	+ 0,50			+ 0,38 = 21 %
ΣM („ „)		+ 0,24	+ 0,34			+ 0,25 = 21 %

11. β,β-Diäthylstyrol,

$$C_6H_5-CH=C(C_2H_5)-C_2H_5$$

Diese Verbindung ist von Klages[1]) auf analoge Weise wie das β,β-Dimethylstyrol aus Phenylessigester und Magnesiumjodäthyl gewonnen worden.

Siedep.$_{761}$ = 204°—206°; Siedep.$_{13}$ = 97°—98°. $d_4^{18,5}$ = 0,9038. $n_D^{18,5}$ = 1,5182. M_D = 53,70 (*53,66*). EM_D = +0,04. $E\Sigma_D$ = +0,03.

Darnach wäre das Brechungsvermögen der Substanz normal, obwohl ihr Molekül eine nur seitlich gestörte Konjugation enthält.

Diesen auffallenden Befund fanden wir anscheinend bestätigt, als wir ein Präparat untersuchten, das nach der Klagesschen Vorschrift dargestellt und sorgfältig gereinigt worden war.

Siedep.$_{13}$ = 97,3°. d_4^{18} = 0,9040. n_α = 1,51151; n_D = 1,51656; n_β = 1,52783; n_γ = 1,53830 bei 18,0°.

M_α = 53,10 (*53,37*); M_D = 53,54 (*53,66*); $M_\gamma - M_\alpha$ = 2,32 (*1,96*).

Wie man sieht, stimmen die Eigenschaften unseres Präparates mit den Angaben von Klages vorzüglich überein.

Trotzdem erschien das Präparat verdächtig, da es bei normalem Brechungsvermögen eine deutliche Exaltation der Molekulardispersion aufwies; auch war das spezifische Gewicht etwas höher, als nach Analogien zu erwarten war. Es war daher zu vermuten, daß der Substanz, und ebenso dem Klagesschen Präparat, ein spezifisch schwererer, sauerstoffhaltiger Körper beigemengt war.

Da bei der Darstellung des Carbinols aus dem Phenylessigester als Nebenprodukt ein Keton gebildet werden konnte,

[1]) Ber. 37, 1724 (1904).

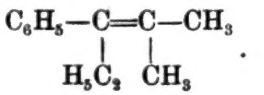
vermieden wir beim zweiten Male diesen Weg und bereiteten das Carbinol aus Magnesiumbenzylchlorid ($2^1/_2$ Molgew.) und Diäthylketon (1 Molgew.). Der Alkohol, der unter 16 mm Druck bei 135° überging und auch unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt siedete, wurde durch Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure zersetzt und sodann über Natrium einmal unter gewöhnlichem Druck und einmal unter vermindertem Druck destilliert.

Siedep.$_{19,5}$ = 106°—108°. $d_4^{18,7}$ = 0,8924. n_α = 1,51199; n_D = 1,51677; n_β = 1,52837; n_γ = 1,53866 bei 18,7°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{16}$	53,37	53,66	—	—	1,96
Gef.	53,83	54,26	55,28	56,17	2,34
EM	+ 0,46	+ 0,60			+ 0,38 = 19%
ΣM	**+ 0,29**	**+ 0,37**			**+ 0,24 = 19%**

Es ist also auch das Brechungsvermögen des Körpers, wie zu erwarten war, unverkennbar erhöht.

12. α-Äthyl-β,β-dimethylstyrol,



Klages[1]) ließ Magnesiumjodäthyl auf Isopropylphenylketon einwirken, verwandelte das entstandene Carbinol in das Chlorid und führte dieses durch Kochen mit Pyridin in das Styrol über.

Siedep.$_{765}$ = 206°—207°; Siedep.$_{15}$ = 83°—84°. $d_4^{14,5}$ = 0,8913. $n_D^{14,5}$ = 1,5134. M_D = 53,98 (*53,66*). EM_D = + 0,32. $E\Sigma_D$ = 0,21.

Wir haben das Carbinol auf dem gleichen Wege dargestellt, dann aber mit Oxalsäure erhitzt. Von dem in üblicher Weise gereinigten und über Natrium destillierten Kohlenwasserstoff ging unter einem Druck von 24 mm weitaus die größte Menge von 97,2°—97,8° über, ein Viertel etwa zwischen 97,8° und 98,2°. Die erste Fraktion wurde untersucht.

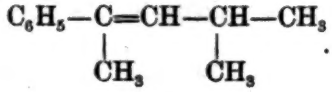
$d_4^{17,5}$ = 0,8886. n_α = 1,50950; n_D = 1,51422; n_β = 1,52569; n_γ = 1,53575 bei 17,5°.

[1]) Ber. 37, 1725 (1904).

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{16}$	53,37	53,66	—	—	1,96
Gef.	53,85	54,26	55,26	56,17	2,32
EM	+ 0,48	+ 0,60			+ 0,36 = 18 %
$E\Sigma$	+ 0,30	+ 0,37			+ 0,23 = 18 %

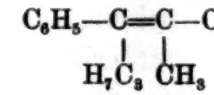
In der Literatur sind noch zwei weitere Styrole beschrieben, die hierher gehören.

Bodroux und Taboury[1]) gewannen aus Mesityloxyd und Phenylmagnesiumbromid usw. das α-Methyl-β-isopropylstyrol,



Siedep.$_{738}$ = 216°—220°; Siedep.$_{18}$ = 111°—115°. d^{16} = 0,909. n_D^{16} = 1,5231. M_D = 53,87 (*53,66*). EM_D = +0,21. $E\Sigma_D$ = +0,15.

Klages[2]) stellte das α-Propyl-β,β-dimethylstyrol,



aus Isopropylphenylketon und Magnesiumpropyljodid dar.

Siedep.$_{755}$ = 210°—212°; Siedep.$_{12}$ = 94°—96°. d_4^{16} = 0,8897. n_D^{16} = 1,5070. M_D = 58,24 (*58,26*). EM_D = −0,02. $E\Sigma_D$ = −0,01.

Wir haben diese Angaben nicht nachgeprüft, glauben aber, daß der wahre Wert der Molekularrefraktion im ersten Falle etwas höher sein wird. Aus der tabellarischen Übersicht (S. 98 u. 99) haben wir diese beiden Substanzen, ebenso wie das β-Äthyl- und das β-Propylstyrol fortgelassen.

Bei den Styrolen treten die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Konstitution und optischem Verhalten noch klarer hervor als bei den acyklischen Kohlenwasserstoffen; hauptsächlich wohl deshalb, weil die untersuchten Körper zum allergrößten Teil für die Zwecke der optischen Prüfung mit besonderer Sorgfalt gereinigt und die Bestimmungen mit den nötigen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt wurden.

Für die Styrole mit einfach gestörter Konjugation, d. h. das Styrol selbst und seine β-Monosubstitutionsprodukte,

[1]) Bull. [4] **5**, 814 (1909).
[2]) Ber. **37**, 1726 (1904).

ergeben sich in runden Zahlen folgende Durchschnittswerte für die Exaltation der verschiedenen Konstanten:

$$E\Sigma_\alpha = +\,0{,}85. \qquad E\Sigma_D = +\,1{,}0. \qquad E\,\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 45\,\%.$$

Eine zweifache Störung des konjugierten Systems vermindert die Erhöhung der spezifischen Refraktion um nahezu die Hälfte ihres Betrages, denn man findet abgerundet im Mittel

$$E\Sigma_\alpha = +\,0{,}45 \quad \text{und} \quad E\Sigma_D = 0{,}55,$$

wenn der störende Substituent Methyl ist. Die Exaltation der spezifischen Dispersion sinkt im Mittel auf 30 %, also auf zwei Drittel des Betrages, den sie in der ersten Gruppe besitzt.

Auffallend ist, daß das Brechungsvermögen des β,β-Diäthylstyrols (Nr. 11) annähernd normal und sein Zerstreuungsvermögen nur mäßig erhöht ist, obwohl die Formel dieser Verbindung gleichfalls eine zweifach gestörte Konjugation enthält. Ob dies darauf zurückzuführen ist, daß in diesem Falle an Stelle zweier Methylgruppen zwei Äthylgruppen an dem seitlichen Kohlenstoffatom der Konjugation haften, oder auf andere Ursachen, kann erst durch weitere Versuche entschieden werden.

Durch eine dreifache Störung (Nr. 10 und 12) wird die Anomalie des Brechungsvermögens nahezu vollständig beseitigt, denn die Exaltationen sind nur noch etwa

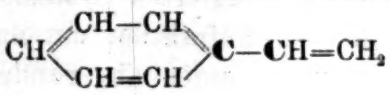
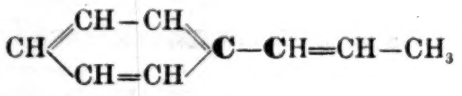
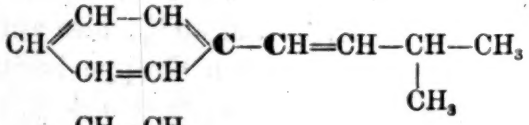
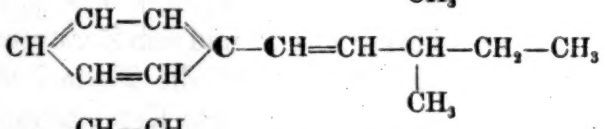
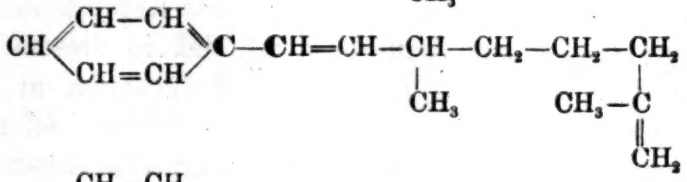
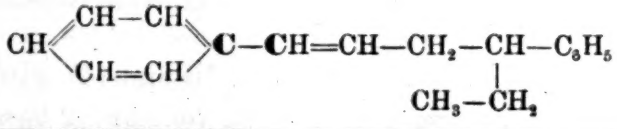
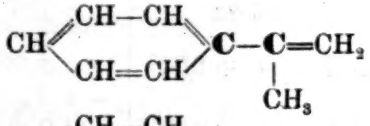
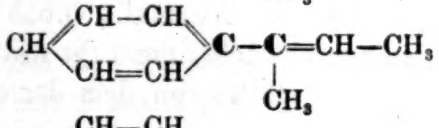
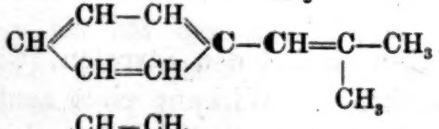
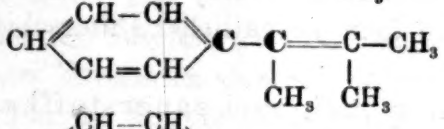
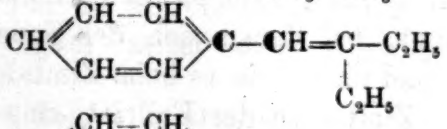
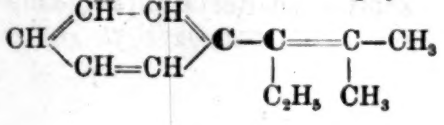
$$E\Sigma_\alpha = +\,0{,}3 \quad \text{und} \quad E\Sigma_D = +\,0{,}35.$$

Im Zerstreuungsvermögen ist die Anomalie noch vorhanden, aber sie ist gleichfalls abgeschwächt, denn ihr mittlerer Wert, 20 %, ist nur noch etwa die Hälfte von dem der ersten Klasse.

Bemerkenswert ist, daß auch bei den Styrolen, wie bei den acyklischen Dienen, zwischen der Wirkung einer zentralen und einer seitlichen Störung kein wesentlicher Unterschied zu bestehen scheint.

Anhangsweise seien hier noch zwei sauerstoffhaltige Derivate des Styrols erwähnt, bei denen sich der Sauerstoff in der Seitenkette befindet und nicht, wie es beim Zimtaldehyd und den Abkömmlingen der Zimtsäure der Fall ist, eine neue Konjugation hervorruft.

Tabelle IB:

Nr.	Strukturformel	Brutto-formel	Mol.-Gew.
1		$C_8H_8F_4$	104,1
2		$C_9H_{10}F_4$	118,1
3		$C_{11}H_{14}F_4$	146,1
4		$C_{12}H_{16}F_4$	160,1
5		$C_{16}H_{22}F_6$	214,2
6		$C_{18}H_{20}F_7$	236,2
7		$C_9H_{10}F_4$	118,1
8		$C_{10}H_{12}F_4$	132,1
9		$C_{10}H_{12}F_4$	132,1
10		$C_{11}H_{14}F_4$	146,1
11		$C_{12}H_{16}F_4$	160,1
12		$C_{12}H_{16}F_4$	160,1

Styrole.

Siedep.	d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	Exaltation für M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	Σ_α	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
145°–146° (761)	0,907	1,5394	1,5449	+0,84	+1,01	+0,62	+0,82	+0,97	+0,59 = 41%
65,5° (13)	0,914	1,5423	1,5491	+1,01	+1,25	+0,74	+0,86	+1,06	+0,62 = 45%
204°	0,884		1,5237		+1,32			+0,90	
100°–103° (9)	0,887		1,5254		+1,67			+1,04	
152° (9,5)	0,892		1,5262		+2,03			+0,95	
190° (11)	0,990		1,5880		+2,23			+0,94	
162° 54,5°–55° (14)	0,908	1,5302	1,5350	+0,45	+0,64	+0,48	+0,38	+0,54	+0,41 = 29%
187°–189°	0,909	1,5290	1,5344	+0,58	+0,75	+0,52	+0,44	+0,57	+0,39 = 30%
183°–185° (757)	0,898	1,5217	1,5272	+0,59	+0,78	+0,51	+0,45	+0,59	+0,39 = 30%
88°–90° (22)	0,895	1,5143	1,5194	+0,35	+0,50	+0,38	+0,24	+0,34	+0,25 = 21%
106°–108° (19,5)	0,891	1,5114	1,5162	+0,46	+0,60	+0,38	+0,29	+0,37	+0,24 = 19%
97,2–97,8° (24)	0,887	1,5084	1,5131	+0,48	+0,60	+0,36	+0,30	+0,37	+0,23 = 18%

Zimtalkohol, $C_6H_5—CH=CH—CH_2.OH$.

Der Körper ist wiederholt optisch untersucht worden. Wir teilen im Folgenden zwei vollständige Beobachtungsreihen mit, die von Brühl[1]) herrühren.

I. $d_4^{20} = 1{,}0440$. $n_\alpha = 1{,}57510$; $n_D = 1{,}58190$; $n_\beta = 1{,}59993$; $n_\gamma = 1{,}61631$ bei 20°.

II. $d_4^{33} = 1{,}0338$. $n_\alpha = 1{,}56907$; $n_D = 1{,}57580$; $n_\beta = 1{,}59354$; $n_\gamma = 1{,}60984$ bei 33°.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O$		41,17	41,37	—	—	1,65
Gef.	I.	42,45	42,86	43,94	44,90	2,45
	II.	42,50	42,91	43,99	44,97	2,47
Mittel		42,48	42,89	43,97	44,94	2,46
EM		+ 1,31	+ 1,52	—	—	+ 0,81 = 49%
EΣ		+ 0,98	+ 1,13	—	—	+ 0,60 = 49%

Phenylvinylacetat, $C_6H_5—CH=CH.O.COCH_3$.

Diese Verbindung ist erst vor kurzem von Semmler[2]) durch Kochen von Phenylacetaldehyd mit Essigsäureanhydrid dargestellt worden (I). An einem, auf dem gleichen Wege[3]) von uns dargestellten Präparat (II) konnten wir Semmlers Beobachtungen bestätigen und ergänzen.

I. Siedep.$_{10}$ = 119°—121°. $d^{20} = 1{,}065$. $n_D^{20} = 1{,}5483$. $M_D = 48{,}45$ (*46,32*). $EM = + 2{,}13$. $E\Sigma = 1{,}31$.

II. Siedep.$_{12,5}$ = 120,8°—121,8°. $d_4^{22,9} = 1{,}0658$. $n_\alpha = 1{,}54255$; $n_D = 1{,}54944$; $n_\beta = 1{,}56930$; $n_\gamma = 1{,}58344$ bei 22,9°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	46,01	46,32	—	—	1,77
Gef.	47,90	48,40	49,84	50,85	2,95
EM	+ 1,89	+ 2,08	—	—	+ 1,18 = 67%
EΣ	+ 1,17	+ 1,28	—	—	+ 0,73 = 67%

Bei beiden Verbindungen geht die Exaltation der Refraktion etwas über den Normalwert der sauerstofffreien Styrole

---

[1]) Ann. Chem. 235, 17 (1886). [2]) Ber. 42, 589 (1909).

[3]) Nach unseren Erfahrungen geht die Reaktion glatt nur dann, wenn dem Gemisch etwas Natriumacetat zugesetzt wird, was in der Semmlerschen Vorschrift nicht angegeben ist.

hinaus. Dasselbe gilt für die Dispersion des Zimtalkohols, während bei dem Vinylderivat die Steigerung der Anomalie sogar sehr bedeutend ist.

C. Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe.

Auf dem Gebiete der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe herrscht vielfach noch große Unsicherheit und Unklarheit, da es zurzeit oft nicht möglich ist festzustellen, ob eine Verbindung wirklich die ihr zugeschriebene Konstitution besitzt. Noch häufiger ist bekanntlich die Einheitlichkeit dieser Verbindungen zweifelhaft. Wo daher die Beobachtungen Widersprüche gegen die spektrochemischen Regeln ergeben haben, wird man diese nicht ohne weiteres als tatsächlich bestehend anzusehen haben, sondern umgekehrt untersuchen müssen, ob nicht vielleicht andere Formeln für die Körper in Betracht zu ziehen sind, oder ob unreine Präparate vorgelegen haben.

Um diese Arbeit nicht übermäßig auszudehnen, verzichten wir darauf, das ganze von uns gesammelte Material hier wiederzugeben, zumal aus den angegebenen Gründen sein Wert zum großen Teil recht fraglich ist. Auch finden sich die meisten Daten in den bekannten Werken von Aschan und Semmler zusammengestellt. Nur ein kurzer kritischer Überblick, der auf einige Punkte hinweisen soll, möge hier gegeben werden.

Dihydrobenzole.

Nach den Angaben in der Literatur ist vermutlich bis jetzt keiner dieser beiden einfachsten Vertreter der Cyklohexadiene in reinem Zustande dargestellt worden, so oft diese Substanzen auch Gegenstand der Untersuchung gewesen sind. Entweder ließen die zu ihrer Gewinnung angewandten Methoden von vornherein die Entstehung beider Isomeren nebeneinander erwarten, oder es traten bei Reaktionen, die eindeutig hätten verlaufen sollen, unerwartete Nebenreaktionen auf, so daß Gemische verschieden hoch hydrierter Produkte entstanden.[1])

Das Problem, $\Delta^{1,3}$- und $\Delta^{1,4}$-Dihydrobenzol in chemisch reinem Zustand herzustellen, wird nach allen neueren Erfahrungen voraussichtlich recht schwer zu lösen sein, da,

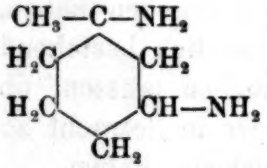
[1]) Vgl. z. B. Harries und v. Splawa-Neyman, Ber. 42, 693 (1909).

abgesehen von allen anderen Schwierigkeiten, die Substanzen sehr zur Polymerisation neigen werden. Die gegenteilige Angabe von Harries und Antoni[1]) über das von ihnen dargestellte $\Delta^{1,3}$-Isomere möchten wir für irrtümlich halten.

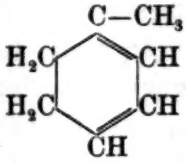
Monomethylcyklohexadiene.

Von Harries und Atkinson[2]) ist aus dem Diamin I durch zweimalige Abspaltung von Ammoniak eine Verbindung gewonnen worden, die jene Forscher auf Grund von Oxydationsversuchen als $\Delta^{1,3}$-Dihydrotoluol (II) auffaßten.

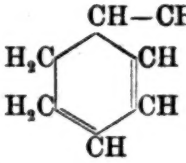
I.



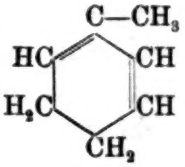
II.



III.



IV.



Bei einer späteren Untersuchung hat Harries[3]) festgestellt, daß das auf diesem Wege erhaltene Produkt nur zu etwa 70% aus dem genannten Kohlenwasserstoff besteht, während den Rest isomere Verbindungen bilden. Für die Zwecke genauerer spektrochemischer Untersuchungen scheidet daher der Körper vorläufig aus.

Dasselbe gilt für die beiden Dihydrotoluole, die von Zelinsky und Gorski[4]) durch Erhitzen von gesättigten cyklischen Dibromiden mit Chinolin dargestellt und als 1-Methylcyklohexadien-2,4 (III) und 1-Methylcyklohexadien-2,6 (IV) bezeichnet wurden, denn Harries und v. Splawa-Neyman (a. a. O.) haben an dem Beispiel des Dihydrobenzols dargetan, daß nach dieser Methode neben Cyklohexadienen auch Cykclohexene entstehen.

Dimethylcyklohexadiene.

Auch von diesen Körpern sind die meisten, soweit sie überhaupt bekannt sind, nur in unreinem Zustand erhalten worden.

---

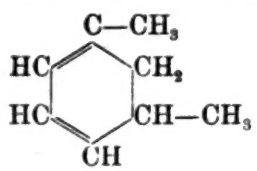
[1]) Ann. Chem. **328**, 105 (1903).
[2]) Ber. **34**, 302 (1901); **35**, 1172 (1902).
[3]) Ber. **41**, 1698 (1908).
[4]) Ber. **41**, 2479, 2630 (1908).

So sind die verschiedenen, von Crossley und seinen Schülern, sowie von Harries und Antoni dargestellten 1,1-Dimethylcyklohexadiene sämtlich als Gemische erkannt worden.

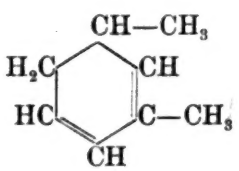
Das 1,3-Dimethylcyklohexadien-1,3 aus Methylheptenon von Wallach ist bereits an anderer Stelle besprochen worden.[1])

Ein weiteres Isomeres ist von Harries und Atkinson[2]) analog dem von ihnen dargestellten Dihydrotoluol aus einem cyklischen Diamin durch Abspaltung von Ammoniak gewonnen worden. Harries[3]) hält es für möglich, daß in dieser Substanz das 1,3-Dimethylcyklohexadien-4,6 (I) vorliegen könne. Indessen spricht das optische Verhalten nicht dafür, denn aus den Daten für Dichte und Brechungsvermögen berechnet sich $M_D = 36{,}39$, statt ber. 36,03, während für einen Körper von der angenommenen Konstitution eine kräftige Exaltation der Molekularrefraktion zu erwarten wäre. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist auch in diesem Falle ein Gemisch isomerer Dihydroxylole entstanden.

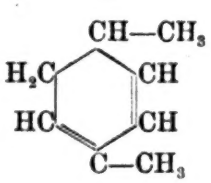
I.



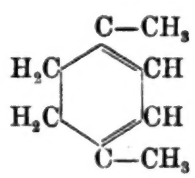
II.



III.



IV.



1,3- und 1,4-Dimethylcyklohexadien-2,4 (II u. III) sind von Zelinsky und Gorski[4]) beschrieben worden.

Folgende Konstanten werden angegeben:

II. Siedep.$_{745}$ = 129°—130°. $d_4^{20} = 0{,}8225$. $n_D^{20} = 1{,}4675$.
$M_D = 36{,}47$ (*36,03*). $EM_D = +0{,}44$. $E\Sigma_D = +0{,}41$.

III. Siedep.$_{740}$ = 131,5°—132,5°. $d_4^{20} = 0{,}8223$. $n_D^{20} = 1{,}4675$.
$M_D = 36{,}49$ (*36,03*). $EM_D = +0{,}46$. $E\Sigma_D = +0{,}43$.

---

[1]) Auwers und Eisenlohr, Ber. **43**, 832 (1910).
[2]) Ber. **35**, 1174 (1902). [3]) Ann. Chem. **328**, 114 (1903).
[4]) Ber. **41**, 2631 ff. (1908).

Die gefundenen geringen Exaltationen der Molekularrefraktion stimmen gut zu den Formeln der Verbindungen, in denen gestörte Konjugationen vorkommen; vom Standpunkte der Spektrochemie aus könnte man also den angenommenen Formeln zustimmen. Da jedoch auch diese Substanzen aus Dibromiden durch Erhitzen mit Chinolin gewonnen wurden, ist ihre Einheitlichkeit zweifelhaft. Eine Nachprüfung würde daher erwünscht sein.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Dimethylderivaten dürfte das 1,4-Dimethylcyklohexadien-1,3 oder $\Delta^{1,3}$-Dihydro-p-xylol (IV) von Auwers und Hessenland[1]) eine annähernd reine Substanz sein. Wenigstens liegen bis jetzt keine chemischen Gründe für das Gegenteil vor, und die beobachteten Exaltationen der Molekularrefraktion und -dispersion entsprechen dem, was man ungefähr von einer Verbindung mit zweifach seitlich gestörter Konjugation erwarten kann.

Siedep. = 135°—138°. $d_4^{19} = 0{,}8306$. $n_\alpha = 1{,}47535$; $n_D = 1{,}47966$; $n_\beta = 1{,}49129$; $n_\gamma = 1{,}50191$ bei 19°.

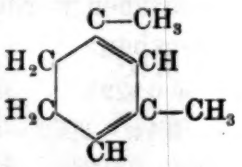
	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{12}	35,82	36,03	—	—	1,20
Gef.	36,64	36,92	37,68	38,37	1,71
EM	+ 0,82	+ 0,89	—	—	+ 0,51 = 43%
$E\Sigma$	+ 0,76	+ 0,83	—	—	+ 0,47 = 43%

Ein Dihydroxylol von ähnlichen optischen Eigenschaften hat Klages[2]) erhalten.

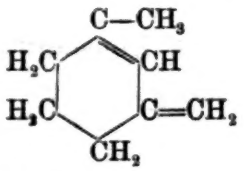
$M_\alpha = 36{,}83$ (+ 1,01); $M_D = 37{,}10$ (+ 1,07); $M_\gamma - M_\alpha = 1{,}64$ (+ 0,44).

Über die Darstellung des Körpers gibt Klages nichts an, sondern bezeichnet ihn nur als $\Delta^{1,3}$-Dihydro-m-xylol (I).

I.



II.



Mit dieser Formel ist die gefundene Exaltation kaum vereinbar; wir vermuten daher, daß Klages vielleicht eine Verbindung von der Formel II in Händen gehabt hat.

[1]) Ber. 41, 1816 (1908). [2]) Ber. 40, 2362 (1907).

Anhangsweise sei hier das 1-Methyl-4 äthylcyklohexadien-1,3[1]) aufgeführt, das Homologe des oben erwähnten $\Delta^{1,3}$-Dihydro-p-xylols.

Siedep.$_{751}$ = 159,5°—160°. $d_4^{19,4}$ = 0,8371; n_α = 1,47750; n_D = 1,48181; n_β = 1,49294; n_γ = 1,50371 bei 19,9°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{14}	40,40	40,64	—	—	1,32
Gef.	41.24	41.56	42,37	43,14	1.90
EM	+ 0,84	+ 0,92	—	—	+ 0,58 = 44 %
EΣ	+ 0,69	+ 0,75	—	—	+ 0,47 = 44 %

Beide Körper zeigen, wie man sieht, in ihrem optischen Verhalten eine weitgehende Übereinstimmung.

Menthadiene.

Eine Zusammenstellung der Beziehungen zwischen der Konstitution und den optischen Eigenschaften dieser wichtigen Körper hat der eine von uns bereits vor einigen Jahren gegeben.[2])

Folgendes etwa wäre nachzutragen:

Ein besonders reines, mehrfach fraktioniertes Präparat von Sylvestren[3]) (I) das wir der Firma Schimmel & Co. verdanken, lieferte folgende Werte, die aufs neue beweisen, daß dieses Terpen ohne konjugierte Doppelbindungen optisch völlig normal ist.

Siedep.$_{769}$ = 177°—179°. $d_4^{17,1}$ = 0,8490. n_α = 1,47418; n_D = 1,47746; n_β = 1,48580; n_γ = 1,49287 bei 17,1°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}$	44,97	45,24	—	—	1,43
Gef.	45,07	45,34	46,01	46,58	1,51
EM	+ 0,10	+ 0,10	—	—	+ 0,08 = 6 %
EΣ	+ 0,07	+ 0,07	—	—	+ 0,06 = 6 %

Ferner untersuchten wir ein von der gleichen Firma zur Verfügung gestelltes, sorgfältig gereinigtes Präparat von α-Phellandren (II). Unter 759 mm Druck gingen etwa drei Viertel der Gesamtmenge zwischen 174° und 177° über, etwa

[1]) Auwers und von der Heyden, Ber. 42, 2420 (1909).

[2]) Auwers, Ber. 39, 3753 (1906).

[3]) Für die Reinheit des Präparates sprach auch der Umstand, daß das Dibromid aus diesem Körper völlig fest erhalten wurde.

ein Achtel von 177°—182°, der Rest noch etwas höher. Die Hauptfraktion wurde nochmals bei gewöhnlichem Druck und dann im Vakuum über Natrium destilliert.

Siedep.$_{17}$ = 65,2°—66°. d_4^{22} = 0,8426. n_α = 1,47328; n_D = 1,47697; n_β = 1,48624; n_γ = 1,49447 bei 22°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}Br_2$	44,97	45,24	--	—	1,43
Gef.	45,35	45,65	46,40	47,08	1,73
EM	+ 0,38	+ 0,41	—	—	+ 0,30 = 21%
EΣ	+ 0,28	+ 0,30	—	—	+ 0,22 = 21%

Damit stimmen Wallachs[1]) Angaben über ein aus Isopropylhexenon synthetisch gewonnenes Präparat befriedigend überein.

Siedep. = 175°—176°. d^{22} = 0,841. n_D^{22} = 1,4760.
M_D = 45,74 (*45,24*). EM_D = + 0,52. $E\Sigma_D$ = + 0,38.

Auch neuere Beobachtungen von Clover[2]) (I) und Leimbach[3]) (II) an natürlichen Vorkommnissen von Phellandren haben ähnliches ergeben.

I. Siedep.$_{760}$ = 172°—173,5°. d_4^{30} = 0,8324. n_D^{30} = 1,4695.
M_D = 45,58 (*45,24*). EM_D = + 0,34. $E\Sigma_D$ = + 0,25.

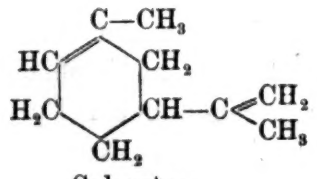
II. Siedep.$_{17}$ = 64° — 66°. d^{15} = 0,8488. n_D^{17} = 1,48014.
M_D = 45,69 (*45,24*). EM_D = + 0,45. $E\Sigma_D$ = + 0,33.

Da die Konjugation im Molekül des Phellandrens gestört ist, erscheint die gefundene kleine Erhöhung des Brechungsvermögens glaubhaft. Eine erheblich höhere Exaltation für M_D berechnet sich aus den Beobachtungen von Harries und Johnson[4]) an zwei Präparaten, die gleichfalls synthetisch aus Δ^6-Menthenon-2 auf zwei verschiedenen Wegen erhalten worden waren, nämlich + 1,15 und + 0,89. Indessen enthielt die erste Probe Chlor, und die zweite war nach eigener Angabe der Autoren vermutlich ein Gemisch verschiedener Isomeren.

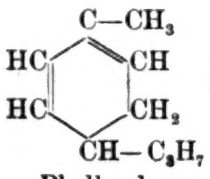
Im Gegensatz zu der α-Verbindung entsprechen die Angaben über die Molekularrefraktion des β-Phellandrens (III) nicht dessen Formel, denn aus Wallachs[5]) Beobachtungen berechnen sich für M_D die normalen Werte 45,36 und 45,32 statt

[1]) Ann. Chem. **359**, 283 (1908).
[2]) Chem. Centralbl. **1908**, II, 62.
[3]) Chem. Centralbl. **1909**, II, 1870.
[4]) Ber. **38**, 1832 (1905).
[5]) Ann. Chem. **336**, 43 (1904); **340**, 2 (1905).

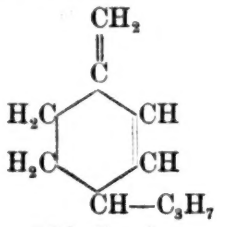
ber. 45,24, während eine beträchtliche Exaltation zu erwarten wäre, da in dem Molekül ein System konjugierter Doppelbindungen mit einer einfachen Störung angenommen wird.

I. 

Sylvestren

II. 

α-Phellandren

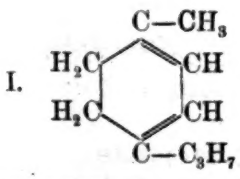
III. 

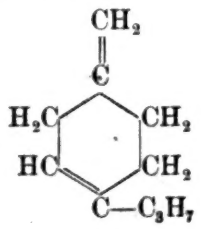
β-Phellandren

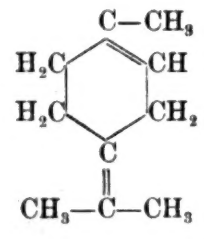
Da die Konstitutionsformel des β-Phellandrens genügend sicher begründet erscheint, ist vermutlich der Wert für die Molekularrefraktion aus irgend einem Grunde zu niedrig gefunden worden. Am nächsten liegt der Gedanke, daß die untersuchten Präparate nicht in unverändertem Zustand zur Messung gelangt sind, da der Körper sehr schnell Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Die Bestimmung der Molekulardispersion würde in diesem Falle von besonderem Wert sein.

Die optischen Eigenschaften des α-Terpinens hat der eine von uns vor kurzem an anderer Stelle[1]) ausführlich besprochen. Es sei hier nur nochmals kuz erwähnt, daß für M_D an den vermutlich reinsten Präparaten eine Exaltation von + 1,0 bis + 1,4 beobachtet worden ist, während sich für $E\Sigma_D$ der Mittelwert zu etwa + 0,9 berechnet. Der Überschuß der gefundenen Molekulardispersion betrug im Mittel + 0,57 oder rund 40% des theoretischen Wertes.

Die Wallachsche Formel (I) des Körpers entspricht diesem optischen Befunde, denn die zentralen Kohlenstoffatome der Konjugation tragen keine Seitenketten, und seitliche Störungen scheinen bei diesen Kohlenwasserstoffen einen erheblich geringeren Einfluß auszuüben als bei den acyklischen Verbindungen und den Styrolen.

I. 

II. 

III. 

[1]) Auwers, Ber. 42, 2424 (1909).

Über das β-Terpinen (II) liegen Bestimmungen von Wallach[1]) vor.

Siedep. = 173°—174°. d^{22} = 0,838, 0,840. n_D^{22} = 1,4754, 1,4751.
M_D = 45,84, 45,72 (*45,24*). EM = + 0,54. $E\Sigma_D$ = + 0,40.

Die gefundene mittlere Exaltation ist von der Größenordnung, wie man sie bei Methenverbindungen zu beobachten pflegt, steht also im Einklang mit der angenommenen Formel.

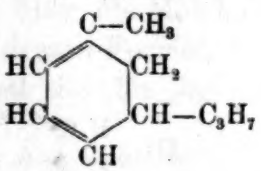
Das Terpinolen, über dessen physikalische Konstanten noch Unsicherheit herrschte, ist kürzlich von Semmler und Schossberger[2]) erneut untersucht worden. An einem Präparat, das durch Behandlung von Terpinolentetrabromid mit Zink und Alkohol gewonnen worden war und unter einem Druck von 10 mm bei 67°—68° siedete, fanden jene Chemiker folgende Werte:

d^{20} = 0,8546, 0,8547, 0,8520. n_D^{20} = 1,48228, 1,48330, 1,484.
Daraus berechnet sich M_D = 45,51, 45,58, 45,78 (*45,24*).

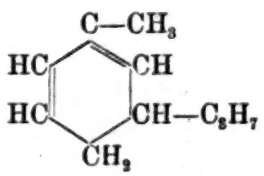
Die Molekularrefraktion ist im Mittel um + 0,38 erhöht. Das ist für einen Körper mit einer semicyklischen Doppelbindung ein etwas niedriger Betrag, indessen sind ähnliche Werte auch bei anderen Methenverbindungen erhalten worden, so daß das optische Verhalten mit der allgemein angenommenen Formel (III) der Verbindung nicht im Widerspruch steht.

Von den synthetisch gewonnenen Menthadienen haben wir das Isocarvestren von Perkin und Fisher[3]) bereits an anderer Stelle[4]) erwähnt und dargelegt, warum wir an der für diesen Körper aufgestellten Konstitutionsformel Zweifel hegen.

Für ein m-Menthadien, das aus einem cyklischen Diamin hergestellt worden war, erwägen Harries und Antoni[5]) in erster Linie die beiden Formeln

I. 

und

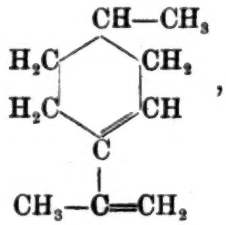
II. 

[1]) Ann. Chem. **362**, 289 (1908). [2]) Ber. **42**, 4644 (1909).
[3]) Chem. Soc. **93**, 1876 (1908). [4]) Ber. **43**, 823 (1910).
[5]) Ann. Chem. **328**, 102, 117 (1903).

Da für M_D eine Exaltation von + 0,67 gefunden wurde, kommt die zweite Formel, die eine zentral gestörte Konjugation enthält, kaum in Betracht, wogegen jener Wert zu der ersten Formel besser paßt. Indessen ist es fraglich, ob das untersuchte Präparat einheitlich gewesen ist.

Noch gänzlich unaufgeklärt ist die Konstitution eines p-Menthadiens, das Harries[1]) aus Dihydrocarvylamin erhielt. Für den Körper, der vermutlich optisch inaktiv ist und ein stark erhöhtes Brechungsvermögen — $EM_D = + 1{,}09$ — zeigt, nahm Harries mit Vorbehalt die Formel eines $\Delta^{1,3}$-Dihydrocymols an. Inzwischen ist jedoch erkannt worden, daß dem α-Terpinen diese Konstitution zukommt. Mit diesem ist jedoch der fragliche Kohlenwasserstoff nicht identisch, da er nach Harries kein Nitrosit liefert. Die Verbindung bedarf daher weiterer Untersuchung.

Endlich ist noch das $\Delta^{3,8(9)}$-p-Menthadien,



zu erwähnen, das von Perkin jun. in Gemeinschaft mit Pickles[2]) und Kay,[3]) sowie von Semmler und Rimpler[4]) nach verschiedenen Methoden dargestellt worden ist.

An einem rechtsdrehenden Präparat, das durch Einwirkung von überschüssigem Magnesiumjodmethyl auf den Ester der d-Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure entstanden war, beobachtete Perkin sen. folgende Konstanten:

Siedep.$_{756}$ = 184°. $d_4^{12,7} = 0{,}86483$. $n_\alpha = 1{,}49434$; $n_\beta = 1{,}50913$; $n_\gamma = 1{,}51849$ bei 12,7°.

	M_α	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}$	44,97	—	—	1,43
Gef.	45,84	47,00	47,73	1,89
EM	+ 0,87	—	—	+ 0,46 = 32 %
$E\Sigma$	+ 0,64	—	—	+ 0,34 = 32 %

[1]) Ann. Chem. **328**, 322 (1903).
[2]) Chem. Soc. **87**, 639 (1905).
[3]) Chem. Soc. **89**, 839 (1906).
[4]) Ber. **39**, 2582 (1906).

Ein gleichfalls rechtsdrehendes Präparat, das Semmler durch Kochen von Isopulegolchlorid mit Chinolin gewann, weicht in seinen Eigenschaften erheblich von dem ersten ab, stimmt jedoch in der Molekularrefraktion ziemlich mit jenem überein.

Siedep. = 174°—177°. $d^{20} = 0{,}8420$. $n_D = 1{,}48422$.
$M_D = 46{,}84$. $EM_D = +1{,}00$. $E\Sigma_D = +0{,}74$.

Ein drittes Präparat wurde von Perkin aus einem Menthenol durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat gewonnen und war optisch inaktiv.

Siedep. = 184°—185°. $d_4^{17{,}2} = 0{,}83659$. $n_\alpha = 1{,}46945$; $n_\beta = 1{,}48113$; $n_\gamma = 1{,}48824$ bei 17,2°.

$M_\alpha = 45{,}34$ (*44,97*). $EM_\alpha = +0{,}37$. $E\Sigma_\alpha = +0{,}27$.
$M_\gamma - M_\alpha = 1{,}55$ (*1,43*). $EM_\gamma - M_\alpha = +0{,}12$. $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +0{,}09$.

Die großen Unterschiede in den Eigenschaften der drei Produkte beweisen, daß mindestens zwei von ihnen nicht rein gewesen sind. Namentlich erscheint es ausgeschlossen, daß die aktive und die inaktive Form einer Verbindung in Dichte und optischen Eigenschaften so weit voneinander abweichen, wie es hier der Fall sein soll. Nach Analogien wären für einen Körper von der angegebenen Formel etwa folgende Exaltationen zu erwarten: für Σ_α + 0,45; für Σ_D + 0,6; für $\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ + 0,35 = 25%. Danach wäre zu vermuten, daß das inaktive Produkt am wenigsten rein gewesen ist, doch läßt sich ohne chemische Untersuchung nichts sicheres sagen.

Bemerkt sei noch, daß nach den Darstellungsweisen dem ersten Perkinschen Präparat ein Keton, dem Semmlerschen ein Cyklohexen beigemengt sein konnte. Vielleicht sind darauf die Unterschiede in der Dichte und dem Siedepunkt zurückzuführen.

Die vorstehenden Ausführungen waren bereits niedergeschrieben, als wir von Herrn Wallach einen Sonderabdruck einer Arbeit erhielten, in der Perkin jun. und Wallach die

Ergebnisse einer gemeinsam durchgeführten erneuten Untersuchung des $\Delta^{3.8(9)}$-Menthadiens mitteilen.[1])

Es wurden zwei Präparate des Kohlenwasserstoffs dargestellt: das eine (I) von Wallach durch Einwirkung von einer 80° warmen 5 prozent. Oxalsäurelösung auf das inaktive Δ^3-p-Menthenol-8; das andere (II) von Perkin durch Erwärmen des gleichen Carbinols mit Magnesiumjodmethyl, doch war der Alkohol nach einem anderen Verfahren gewonnen worden.

I. Siedep. = 184°—185°. $d^{19} = 0{,}858$. $n_D^{19} = 1{,}4924$.
$M_D = 46{,}12$ (*45,24*). $EM_D = + 0{,}88$. $E\Sigma_D = + 0{,}65$.
II. Siedep. = 184°—188°. $d^{20} = 0{,}8600$. $n_D^{20} = 1{,}4915$.
$M_D = 45{,}95$ (*45,24*). $EM_D = + 0{,}71$. $E\Sigma_D = + 0{,}52$.

Im Mittel ist an diesen beiden, auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparaten für Σ_D eine Exaltation $+ 0{,}59$ gefunden worden, was vortrefflich mit der oben gemachten Voraussage übereinstimmt. Die Perkin-Wallachsche Untersuchung erbringt somit einen sehr erwünschten Beweis dafür, daß man jetzt bei genügender Kenntnis der Verhältnisse optische Exaltationen für bestimmte Verbindungen zahlenmäßig vorausberechnen kann. Die Dispersion des Körpers ist leider nicht bestimmt worden.

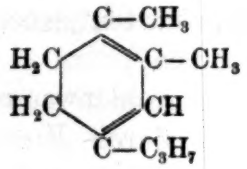
Von vereinzelten Kohlenwasserstoffen haben wir einige gleichfalls bereits vor kurzem (a. a. O.) besprochen, so die Alkylmenthatriene von Klages und von Rupe und den Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ aus Pulegon und Magnesiumjodmethyl, der von Grignard und von Rupe untersucht worden ist.

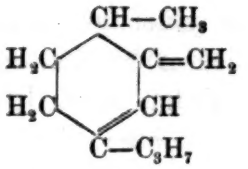
Anzureihen sind diesen Substanzen drei Kohlenwasserstoffe, die gleichfalls von Rupe und seinen Schülern dargestellt worden sind.

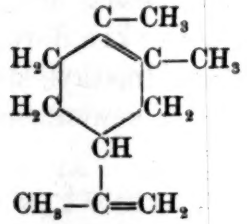
Aus Carvenon und Grignardschem Reagens erhielten Rupe und Emmerich[2]) einen Körper, dem sie die Formel I erteilen:

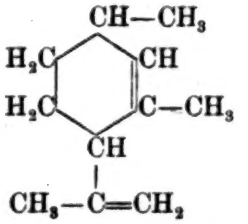
---

[1]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 1910.
[2]) Ber. 41, 1752 (1908).

I. 

II. 

III. 

IV. 

Siedep.$_{10}$ = 86°—87°. d^{20} = 0,8563. n_D^{20} = 1,49613.
M_D = 51,31 (*49,84*). EM_D = + 1,47. $E\Sigma_D$ = + 0,98.

Für ein Molekül mit mehrfach gestörter Konjugation erscheint die beobachtete Exaltation außerordentlich hoch. Auf Grund des optischen Befundes wäre der Verbindung eher die Formel II beizulegen, was durch weitere chemische Untersuchung des Körpers zu prüfen sein wird.

Einen isomeren Kohlenwasserstoff stellten dieselben Forscher[1]) in analoger Weise aus dem Dihydrocarvon dar. Diese Verbindung erscheint als optisch annähernd normal, denn es wurde für EM_D + 0,37, für $E\Sigma_D$ + 0,25 gefunden. Es könnte ihr daher die Formel III zukommen, doch läßt sich aus der einen Bestimmung kein sicherer Schluß ziehen.

Gleichfalls isomer mit diesen beiden Verbindungen ist der Kohlenwasserstoff, den Rupe und Ebert[2]) aus Isopulegon erhielten, indem sie entweder den mit Grignardschem Reagens primär entstandenen tertiären Alkohol in das entsprechende Chlorid verwandelten und diesem durch Kochen mit Kaliumacetat Salzsäure entzogen (I); oder indem sie das Carbinol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat direkt in den Kohlenwasserstoff überführten (II).

I. Siedep.$_{750}$ = 180°—185°; Siedep.$_{12}$ = 95°—97°. d^{20} = 0,8401.
n_D^{20} = 1,4734.
M_D = 50,25 (*49,84*). EM_D = +0,41. $E\Sigma_D$ = + 0,27.

II. Siedep.$_{750}$ = 182°—184°; Siedep.$_{12}$ = 95°—97°. d^{20} = 0,8400.
n_D^{20} = 1,4724.
M_D = 50,16 (*49,84*). EM_D = + 0,32. $E\Sigma_D$ = + 0,21.

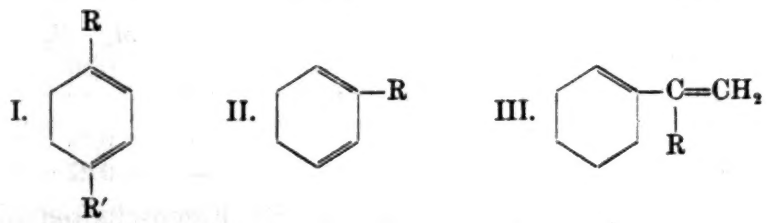
---

[1]) Ber. 41, 1393 (1908). [2]) Ber. 41, 2067 (1908).

Danach ist der Körper gleichfalls optisch normal; die von den Autoren für den Körper angenommene Formel IV kann daher sehr wohl richtig sein. Indessen ist die Möglichkeit, daß die Wasserabspaltung nach der Seitenkette hin erfolgt ist, also ein Methenderivat vorliegt, nicht gänzlich ausgeschlossen, da vielleicht das untersuchte Präparat nicht völlig unpolymerisiert war. Auch könnte die Doppelbindung der Seitenkette in den Kern gewandert sein, denn das dadurch entstehende Molekül mit einer zweifach zentral gestörten Konjugation würde voraussichtlich gleichfalls ein normales Brechungsvermögen besitzen. Über alle diese Fragen kann nur eine ausführlichere optische und chemische Untersuchung entscheiden. Daß die Doppelbindung zwischen dem dritten und vierten Kohlenstoffatom liegt, ist nach den optischen Bestimmungen nicht anzunehmen, da dann eine größere Exaltation zu erwarten wäre. Auch müßte dann der Körper identisch mit dem oben besprochenen $\Delta^{3,8(9)}$-p-Menthadien sein.

Von der Aufstellung einer Tabelle und der Ableitung von Normalwerten für die einzelnen Gruppen der cyklischen Diene sehen wir vorläufig ab, da Beobachtungsmaterial, das hinreichend zuverlässig erscheint, noch nicht in genügender Menge vorliegt.

Mit einiger Wahrscheinlichkeit kann man zurzeit nur sagen, daß ein Hexadien mit doppelter seitlicher Störung (I)



ungefähr folgende Exaltationen aufweisen wird:

$$E\Sigma_\alpha = +0{,}8 \quad E\Sigma_D = +0{,}9 \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 40\%.$$

Ferner scheint auffallenderweise eine einfache zentrale Störung die Anomalie des Brechungsvermögens nahezu völlig aufzuheben, während bei der Dispersion noch eine mäßige Exaltation bestehen bleibt. Die Werte

$$E\Sigma_\alpha = +0{,}25 \quad E\Sigma_D = +0{,}30 \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 20\%$$

scheinen nach den bis jetzt vorliegenden zuverlässigsten Beobachtungen im großen und ganzen für Verbindungen des Typus II charakteristisch zu sein.

Endlich scheinen sich Substanzen, die nach dem Schema III gebaut sind, in ihrem optischen Verhalten den entsprechenden Styrolen anzuschließen.

Indessen muß noch weiteres Material für eine sichere Entscheidung beigebracht werden.

II. Aldehyde.

1. Akrolein, $CH_2{=}CH{-}CH{=}O$.

Dieser einfachste ungesättigte Aldehyd gehört zu den Körpern, die sich so schnell polymerisieren, daß sie nicht in unverändertem Zustand zur Untersuchung gebracht werden können. Auch die mit allen Vorsichtsmaßregeln dargestellten Präparate, die Brühl[1]) untersuchte, trübten sich bereits während der Messungen; die von ihm erhaltenen Werte beweisen daher nur qualitativ, daß das Akrolein optische Exaltationen aufweist, sagen aber nichts darüber aus, wie groß diese Exaltationen bei der reinen Verbindung sein würden. Nach den von uns beim Crotonaldehyd erhaltenen Ergebnissen kann man schätzungsweise vermuten, daß die wahren Exaltationen etwa das doppelte der beobachteten sein werden.

Siedep. = 50°. d_4^{20} = 0,8410. n_α = 1,39620; n_D = 1,39975; n_β = 1,40890; n_γ = 1,41691 bei 20°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_3H_4O	15,67	15,70	—	—	0,58
Gef.	16,02	16,14	16,47	16,75	0,73
EM	+ 0,35	+ 0,44	—	—	+ 0,15 = 26%
$E\Sigma$	+ 0,63	+ 0,79	—	—	+ 0,27 = 26%

Um zu zeigen, wie rasch sich die Eigenschaften dieser Substanz ändern, führen wir noch die folgenden Werte an, die Brühl an einem zweiten Präparat erhielt, das in derselben Weise wie das erste dargestellt worden war, aber sich schon etwas stärker polymerisiert hatte.

Siedep. = 52°—53°. d_4^{20} = 0,8994. n_α = 1,39479; n_D = 1,39830. M_α = 14,93 (*15,60*). EM_α = − 0,67. — M_D = 15,39 (*15,70*). EM_D = − 0,31.

[1]) Ann. Chem. **200**, 176 (1880); Z. ph. Chem. **3**, 223 (1889).

Das große Anwachsen der Dichte hat mithin die zu erwartende Exaltation des Brechungsvermögens in ihr Gegenteil verkehrt. Es liegen hier also ähnliche Verhältnisse vor, wie sie Brühl und wir[1]) am Cyklopentadien gefunden haben, nur daß dieser Kohlenwasserstoff sich noch weit schneller polymerisiert als das Akrolein.

2. Crotonaldehyd, $CH_3—CH=CH—CH=O$.

Die Darstellung eines genügend reinen Präparates hat uns viel Schwierigkeiten bereitet, denn nach den meisten der in der Literatur angegebenen Methoden entstehen Produkte, die durch Polymere verunreinigt sind. So ist es uns beispielsweise auch nicht gelungen, nach der von Grignard und Reif[2]) ausgearbeiteten Methode ein völlig reines Präparat zu gewinnen, denn schon die verhältnismäßig zu hohe Dichte — $d_4^{17,5} = 0{,}9170$ — zeigte an, daß das Produkt nicht frei von Polymeren war, und die optische Untersuchung bestätigte diesen Verdacht. Wir wollen damit übrigens nicht die Angabe jener Autoren in Zweifel ziehen, nach der sie den Aldehyd nach ihrer Methode frei von jeder Spur eines Polymerisationsproduktes erhalten haben, denn bei derartigen leicht veränderlichen Körpern hängt der Reinheitsgrad der Präparate oft von Zufälligkeiten bei der Darstellung ab. Eine Angabe über die Dichte ihres Präparates fehlt leider in der Arbeit von Grignard und Reif.

Erfolg hatten wir schließlich, als wir eine von Delépine[3]) angegebene Methode in etwas abgeänderter Form benutzten. Wir verfuhren folgendermaßen:

Zu 250 g eisgekühlter konzentrierter Schwefelsäure gab man im Laufe einer halben Stunde unter häufigem Umschütteln 50 g Paraldehyd in Portionen von 5—10 g, ließ noch $^1/_4$ Stunde lang stehen, goß dann in 2 l heißes Wasser ein und leitete Dampf durch die Flüssigkeit. Aus den ersten 200 ccm des Destillates wurde der Aldehyd durch Kochsalz ausgeschieden, im Scheidetrichter abgetrennt und dann über Chlorcalcium getrocknet. Alle diese Operationen wurden in einer Atmosphäre

[1]) Vgl. Ber. 43, 820, 1545 (1910). [2]) Bull. [4] 1, 114 (1907).
[3]) Compt. rend. 147, 1316 (1909); Chem. Centralbl. 1909, I, 437.

von Kohlendioxyd vorgenommen; auch die schließliche Destillation des Aldehyds geschah in einem Strom des gleichen Gases.

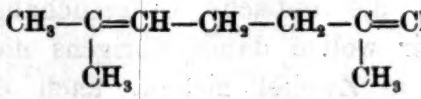
Wir haben den Crotonaldehyd zweimal in dieser Weise dargestellt und beide Präparate untersucht.

I. Siedep.$_{751}$ = 102°—103,5°. $d_4^{17,3}$ = 0,8557. n_α = 1,43415; n_D = 1,43838; n_β = 1,44908; n_γ = 1,45852 bei 17,3°.

II. Siedep. = 101,5°—103°. $d_4^{15,2}$ = 0,8575. n_α = 1,43380; n_D = 1,43798; n_β = 1,44876; n_γ = 1,45833 bei 15,2°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_4H_6O	20,24	20,30	—	—	0,69
Gef. I.	21,32	21,50	21,96	22,36	1,04
Gef. II.	21,26	21,44	21,90	22,30	1,04
Mittel	21,29	21,47	21,93	22,33	1,04
EM	+ 1,05	+ 1,17	—	—	+ 0,35 = 51%
$E\Sigma$	+ 1,50	+ 1,67	—	—	+ 0,50 = 51%[1])

3. Citral,



Die meisten der in großer Zahl vorhandenen und gut übereinstimmenden Angaben über die Molekularrefraktion dieses Aldehydes beziehen sich auf ein Gemisch der beiden, als a- und als b-Form bezeichneten Isomeren. Wir begnügen uns mit der Wiedergabe derjenigen Beobachtungen, die an den reinen Modifikationen von Tiemann angestellt worden sind.

a-Citral.[2])

Siedep.$_{20}$ = 118°—119°. d^{20} = 0,8898. n_D^{20} = 1,4891.
M_D = 49,43 (*47,53*). EM_D = + 1,90. $E\Sigma_D$ = + 1,25.

b-Citral.

I.[2]) Siedep.$_{20}$ = 117°—118°. d^{20} = 0,8888. n_D^{20} = 1,4895.
M_D = 49,52 (*47,53*). EM_D = + 1,99. $E\Sigma_D$ = + 1,31.

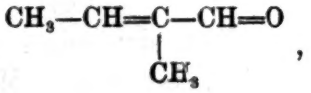
II.[3]) Siedep.$_{12}$ = 102°—104°. d^{19} = 0,888. n_D^{19} = 1,49001.
M_D = 49,60 (*47,53*). EM_D = + 2,07. $E\Sigma_D$ = + 1,36.

---

[1]) Während des Druckes dieser Arbeit erschien eine neue Untersuchung von Delépine (Chem. Centralbl. 1910, I, 1495) über den Crotonaldehyd, in der er, in bester Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen, für diesen Körper EM_D = + 1,25 und $E\Sigma_D$ = + 1,79 findet.

[2]) Ber. 32, 120 (1899). [3]) Ber. 33, 881 (1900).

Als einfachster Vertreter der Aldehyde, in deren Molekül eine zentral gestörte Konjugation vorkommt, sollte der Tiglinaldehyd,



untersucht werden, doch gelang es uns nicht, ein einwandfreies Präparat dieses Körpers zu gewinnen.

Als wir nach den Angaben von Hoppe[1]) äquivalente Mengen von Acetaldehyd und Propionaldehyd mit sehr verdünnter Natronlauge schüttelten und das Gemisch dann 2 Tage lang stehen ließen, erhielten wir nach den üblichen Reinigungsoperationen schließlich ein Produkt, dessen hohes spezifisches Gewicht — $d_4^{13,6} = 0{,}9430$ — keinen Zweifel daran ließ, daß es in erheblichem Maße polymerisiert oder durch andere Beimengungen verunreinigt war. Dementsprechend waren die optischen Werte gänzlich unbrauchbar.

Ein etwas besseres Produkt lieferte die Methode von Lieben und Zeisel,[2]) bei der die Kondensation der beiden Aldehyde durch 24—30 stündiges Erhitzen mit Natriumacetatlösung auf 100° bewirkt wird. Indessen betrug die Dichte des so gewonnenen Präparates auch noch 0,9011 bei 16,7°, ein Wert, der gleichfalls zu hoch erscheint, wenn man die Dichten ähnlicher Verbindungen zum Vergleich heranzieht.[3]) Die optischen Werte fielen daher wiederum zu niedrig aus; die Molekularrefraktionen blieben beispielsweise um 0,8—0,9 hinter der Theorie zurück.

Da überdies bei dem Verfahren auch homologe ungesättigte Aldehyde entstehen können, das Reaktionsprodukt also auch nach dieser Richtung hin keine Gewähr für Einheitlichkeit bietet, haben wir von weiteren Versuchen zur Darstellung reinen Tiglinaldehyds Abstand genommen.

---

[1]) Mon. Chem. 9, 637 (1889).

[2]) Mon. Chem. 7, 54 (1886).

[3]) Die einzige Angabe über das spezifische Gewicht des Tiglinaldehyds, die wir in der Literatur finden konnten -- $d^{15} = 0{,}871$ —, rührt von Völckel (Ann. Chem. 89, 347 [1854]) her und bezieht sich auf ein Präparat, das durch Destillation von Guajakharz gewonnen worden war.

4. α-Methyl-β-äthylakrolein,

$$CH_3—CH_2—CH=C(CH_3)—CH=O$$

Diese Verbindung ließ sich ohne Schwierigkeiten nach der erwähnten Lieben-Zeiselschen Methode aus Propionaldehyd gewinnen, und stimmte in ihren Eigenschaften mit den Angaben jener Autoren[1]) überein:

Siedep. = 137°—139° (L. u. Z.: 137°). d_4^{20} = 0,856 (L. u. Z.: 0,856). $d_4^{14,0}$ = 0,8605. n_α = 1,44427; n_D = 1,44808; n_β = 1,45761; n_γ = 1,46542 bei 14°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{10}O$	29,38	29,51	—	—	0,91
Gef.	30,29	30,52	31,08	31,53	1,24
EM	+ 0,91	+ 1,01	—	—	+ 0,33 = 36%
EΣ	+ 0,93	+ 1,03	—	—	+ 0,34 = 36%

5. Diisovaleraldehyd,

$$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH=C(CH(CH_3)_2)—CH=O$$

Wir erhielten diesen Körper bei einem Versuch, aus Isovaleraldehyd und Aceton durch 12 stündiges Schütteln mit 10 prozent. Sodalösung Methylheptenon darzustellen, an Stelle des gewünschten Ketons (vgl. oben). Der Teil des Rohproduktes, der zwischen 160° und 190° überging, wurde 9 Stunden lang mit 33 prozent. Natriumbisulfitlösung geschüttelt,[2]) das Ungelöste mit Äther aufgenommen, die Sulfitlösung mit 30 prozent. Natronlauge versetzt und der Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben und schließlich unter vermindertem Druck rektifiziert.

Wir fanden für den Aldehyd folgende Werte:

Siedep.$_{17}$ = 78°—82°. $d_4^{17,4}$ = 0,8542. n_α = 1,44327; n_β = 1,45463; n_γ = 1,46162 bei 17,4°.

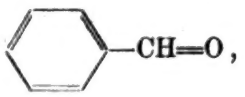
	M_α	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{18}O$	47,67	—	—	1,35
Gef.	47,89	48,94	49,59	1,70
EM	+ 0,22	—	—	+ 0,35 = 26%
EΣ	+ 0,14	—	—	+ 0,23 = 26%

[1]) Mon. Chem. 4, 18 (1883).

[2]) Vgl. Tiemann, Ber. 33, 561 (1900).

Als Vertreter der aromatischen Aldehyde führen wir den

6. Benzaldehyd,



an.

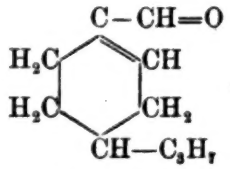
Der Körper ist bereits von Landolt[1]) (I) und Brühl[2]) (II) uutersucht worden. Wir selbst fanden an einem Präparat, das aus der Bisulfitverbindung abgeschieden und frisch im Vakuum in einem Strom von Kohlendioxyd destilliert worden war, die unter III verzeichneten Werte.

I. $d_4^{20} = 1{,}0455$. $n_\alpha = 1{,}53914$; $n_\beta = 1{,}56235$; $n_\gamma = 1{,}57749$ bei 20°.

III. $d_4^{17{,}6} = 1{,}0492$. $n_\alpha = 1{,}53948$; $n_D = 1{,}54629$; $n_\beta = 1{,}56283$; $n_\gamma = 1{,}57731$ bei 17,6°.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_7H_6O		31,01	31,22	—	—	1,26
Gef.	I.	31,78	—	32,91	33,64	1,86
	II.	31,77	—	—	—	1,85
	III.	31,68	32,02	32,81	33,51	1,83
EM_D (im Mittel)		+ 0,73	+ 0,80	—	—	+ 0,59 = 47 %
$E\Sigma_D$ (im Mittel)		+ 0,69	+ 0,75	—	—	+ 0,56 = 47 %

7. Phellandral,



Von Wallach[3]) durch Oxydation von β-Phellandren mit 1 prozent. Kaliumpermanganatlösung als Rohprodukt erhalten (I). Später wurde die Substanz im Laboratorium von Schimmel & Co.[4]) aus dem Wasserfenchelöl isoliert und näher untersucht (II).

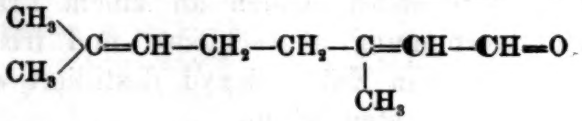
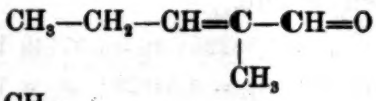
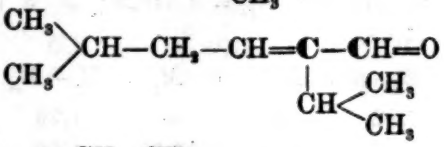
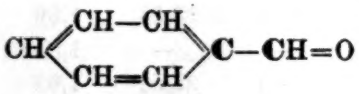
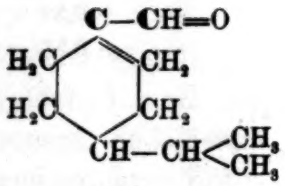
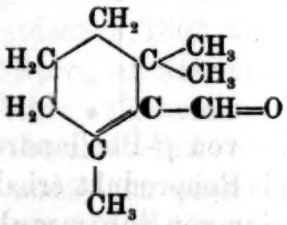
I. Siedep. = 220°—230°. $d^{20} = 0{,}93$. $n_D^{20} = 1{,}4903$.
$M_D = 47{,}39$ (*45,82*). $EM_D = + 1{,}57$. $E\Sigma_D = + 1{,}03$.

II. Siedep.$_5$ = 89°. $d^{15} = 0{,}9445$. $n_D^{20} = 1{,}4911$. $M_D = 46{,}89$ (*45,82*).
$EM_D = + 1{,}07$. $E\Sigma_D = + 0{,}70$.

---

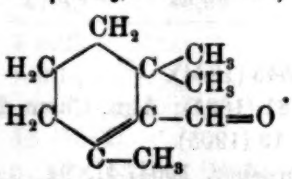
[1]) Pogg. Ann. **122**, 545 (1864).
[2]) Z. ph. Chem. **7**, 181 (1891); Ann. Chem. **235**, 62 (1886).
[3]) Ann. Chem. **340**, 13 (1905).
[4]) Schimmel, Jahresber. **1904**, II, 94.

Tabelle II:

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.
1	$CH_2{=}CH{-}CH{=}O$	C_3H_4O	56,03
2	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}O$	C_4H_6O	70,04
3		$C_{10}H_{16}O$	152,1
4		$C_6H_{10}O$	98,08
5		$C_{10}H_{16}O$	154,2
6		C_7H_6O	106,0
7		$C_{10}H_{16}O$	152,1
8		$C_{10}H_{16}O$	152,1

Die Bestimmungen weichen beträchtlich voneinander ab. Da das Präparat II in größerer Menge vorlag, dürften die an ihm ausgeführten Messungen, namentlich die Dichtebestimmung, zuverlässiger sein.

8. β-Cyklocitral,



Tiemann untersuchte ein Präparat, das aus Citryliden-

Aldehyde.

Siedep.	d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	Exaltation für M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	Σ_α	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
50°	0,841	1,3962	1,3998	+0,35	+0,44	+0,15	+0,63	+0,79	+0,27 = 26%
102°–103,5° (751″)	0,854	1,4323	1,4366	+1,05	+1,17	+0,35	+1,50	+1,67	+0,50 = 51%
118° (20″)	0,887		1,4895		+1,99			+1,31	
137°—139°	0,856	1,4416	1,4454	+0,91	+1,01	+0,33	+0,93	+1,03	+0,34 = 36%
78°—82° (17″)	0,852	1,4421		+0,22		+0,35	+0,14		+0,23 = 26%
179°	1,046	1,5387	1,5452	+0,78	+0,80	+0,59	+0,69	+0,75	+0,56 = 47%
89° (5″)	0,940		1,4911		+1,07			+0,70	
88°—91° (10″)	0,954		1,4949		+0,64			+0,42	

cyanessigsäure dargestellt und über das Semicarbazon gereinigt worden war.[1])

Siedep.$_{10}$ = 88°—91°. d^{15} = 0,959. n_D^{15} = 1,49715. M_D = 46,46 (*45,82*).
EM_D = + 0,64. $E\Sigma_D$ = + 0,42.

Die Zahlen der Tabelle zeigen, daß auch die ungesättigten Aldehyde noch näherer optischer Untersuchung bedürfen.

[1]) Ber. **33**, 3721 (1900).

Namentlich fehlt es noch an Bestimmungen, die Aldehyde mit ungestörter Konjugation betreffen, denn vorläufig liegen nur für den Crotonaldehyd einigermaßen zuverlässige Werte vor.

Beim Vergleich der drei acyklischen Verbindungen Nr. 3—5 erkennt man, daß bei diesen Substanzen eine seitliche Störung die optische Anomalie weit weniger beeinflußt als eine zentrale, doch wäre auch hierfür weiteres Material erwünscht. Bemerkenswert ist auch der große Unterschied, den die Exaltationen des Brechungsvermögens beim α-Methyl-β-äthylakrolein und beim Diisovaleraldehyd aufweisen, denn jenes besitzt noch eine recht kräftige Exaltation, dieses aber normale Refraktion. Sollte dies auf den Einfluß des größeren und verzweigten störenden Radikals zurückzuführen sein, so würde dies an die beim β,β-Diäthylstyrol gemachten Beobachtungen (vgl. oben) erinnern. Doch ist Nachprüfung erforderlich, da wir nicht wissen, ob das von uns untersuchte Präparat von Diisovaleraldehyd völlig rein gewesen ist.

Im Zerstreuungsvermögen unterscheiden sich beide Substanzen charakteristischerweise viel weniger, ein weiteres Beispiel für die Regel, daß im allgemeinen die Dispersion gegen Störungen nicht so empfindlich ist wie die Refraktion.

Benzaldehyd (Nr. 6) und Phellandral (Nr. 7), die gleichfalls in ihren Molekülen ein einfach zentral gestörtes konjugiertes System enthalten, nehmen hinsichtlich des Brechungsvermögens eine mittlere Stellung zwischen den beiden eben besprochenen Verbindungen ein. Daß das β-Cyklocitral (Nr. 8), dessen Konjugation mehrfach gestört ist, eine nur wenig erhöhte Refraktion besitzt, ist verständlich, läßt aber die Richtigkeit der Bestimmungen am Diisovaleraldehyd zweifelhaft erscheinen.

Auf die Unterschiede in der Dispersion zwischen dem Benzaldehyd und den acyklischen Verbindungen kann erst eingegangen werden, wenn die Benzolderivate unter bestimmten Gesichtspunkten neu untersucht worden sind.

Normalwerte lassen sich mithin bei den Aldehyden noch nicht aufstellen. Vermutungsweise kann man vorläufig nur aussprechen, daß für acyklische Aldehyde mit ungestörter Konjugation die Mittelwerte der Exaltationen etwa

$$E\Sigma_\alpha = +1{,}50 \qquad E\Sigma_D = +1{,}70 \qquad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 50\,\%$$

sein werden, und daß zentrale Störungen diese Werte in wechselndem Betrage herabmindern, namentlich die Anomalie des Brechungsvermögens stark abschwächen.

Bei der Durchsicht der Literatur auf etwaige Ausnahmen von den allgemeinen spektrochemischen Regeln in der Klasse der Aldehyde ist uns nur eine Angabe über den Phenylacetaldehyd, $C_6H_5—CH_2—CHO$, aufgefallen. Im Gegensatz zum Benzaldehyd besitzt diese Verbindung keine aktive Konjugation, sollte also optisch normal sein. Im Widerspruch hierzu schienen folgende Daten von Semmler[1]) zu stehen:

Siedep.$_{10}$ = 85°—86°. d^{20} = 1,0252. n_D = 1,53191. M_D = 36,9. M_D ber. für Aldehyd C_8H_8O: 35,82; ber. für Alkohol C_8H_8O: 36,70.

Danach könnte es scheinen, als ob der Phenylacetaldehyd entweder optisch abnorm sei, oder sich in den desmotropen Phenylvinylalkohol umlagere.

Bei jener Angabe ist jedoch ein Druckfehler untergelaufen, denn aus den Werten für d und n berechnet sich $M_D = 36{,}30$, oder $M_D = 36{,}36$, wenn das spezifische Gewicht auf Wasser von 4° bezogen wird.

Etwas hoch ist auch dieser Wert noch, denn $E\Sigma_D$ würde danach + 0,54 betragen. Wir haben daher ein sehr reines Präparat des Aldehyds, das von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt und frisch destilliert worden war, zum Vergleich untersucht und erhielten normale Werte.

Siedep.$_{21}$ = 99°. $d_4^{19,6}$ = 1,0272. n_α = 1,52056; n_D = 1,52546; n_β = 1,53738; n_γ = 1,54783 bei 19,6°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_8O	35,58	35,82	—	—	1,38
Gef.	35,56	35,84	36,53	37,12	1,56
EM	− 0,02	+ 0,02	—	—	+ 0,18 = 13%
$E\Sigma$	− 0,02	+ 0,02	—	—	+ 0,15 = 13%

Unsere Beobachtungen stimmen sehr befriedigend mit älteren Messungen von Brühl[2]) überein, der folgende Werte fand:

M_α = 35,52; M_D = 35,78; $M_\gamma - M_\alpha$ = 1,52.[3])

[1]) Ber. 42, 589 (1909). [2]) Ann. Chem. 291, 220 (1896).

[3]) Wir haben über die physikalischen Eigenschaften des Phenylacetaldehyds außer den beiden erwähnten Notizen nur noch eine alte

III. Ketone.

1. Äthylidenaceton,

$$CH_3—CH=CH—C(=O)—CH_3$$

Bei der Darstellung dieses Körpers haben wir uns eng an die ausführliche Vorschrift von Claisen[1]) gehalten, nach der wir ihn ohne Schwierigkeit, wenn auch in recht schlechter Ausbeute erhielten. Auch Claisen konnte keine guten Ausbeuten erzielen.

Siedep.$_{745}$ = 122°—124° (Claisen: 122°). $d_4^{19,6}$ = 0,8577 (Claisen: d^{18} = 0,861). n_α = 1,43536; n_D = 1,43903; n_β = 1,44846; n_γ = 1,45680 bei 19,6°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_5H_8O	24,81	24,91	—	—	0,80
Gef.	25,59	25,78	26,26	26,68	1,09
FM	+ 0,78	+ 0,87	—	—	+ 0,29 = 36%
EΣ	+ 0,93	+ 1,04	—	—	+ 0,35 = 36%

2. Mesityloxyd,

$$CH_3—C(CH_3)=CH—C(=O)—CH_3$$

Dieser Körper ist von Brühl[2]) und von Kanonnikoff[3]) untersucht worden. Brühl stellte seine Messungen an einem käuflichen, frisch destillierten Präparat (I) an, Kanonnikoff erwähnt nichts über die Herkunft seines Produktes (II). Da die Angaben beider Forscher ziemlich voneinander abweichen, haben auch wir die Verbindung untersucht und benutzten dazu ein Kahlbaumsches Präparat, das über Natrium rektifiziert wurde (III).

Angabe von Radziszewski (Ber. 9, 372 [1876]) über das spez. Gewicht finden können. Worauf sich die Bemerkung Semmlers stützt, daß die physikalischen Daten dieses Aldehyds sehr verschieden angegeben werden, konnten wir nicht ermitteln.

[1]) Ann. Chem. 306, 326 (1899).

[2]) Ann. Chem. 235, 7 (1886).

[3]) Dies. Journ. [2] 31, 352 (1885).

I. Siedep.$_{751}$ = 131°—132°. d_4^{20} = 0,8578. n_α = 1,44028; n_D = 1,44397; n_β = 1,45352; n_γ = 1,46192 bei 20°.

IIa. d_4^{20} = 0,8653. n_α = 1,43866; n_D = 1,44233; n_β = 1,45203 bei 20°.

IIb. d_4^{20} = 0,8625. n_α = 1,43745; n_D = 1,44083; n_β = 1,45046 bei 23°.

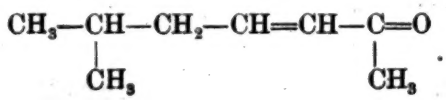
III. Siedep.$_{753}$ = 129°—129,5°. $d_4^{16,4}$ = 0,8581. n_α = 1,44182; n_D = 1,44582; n_β = 1,45538; n_γ = 1,46402 bei 16,4°.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{10}O$		29,38	29,51	—	—	0,91
Gef.	I.	30,16	30,37	—	—	1,26
	II.	29,81	30,01	—	—	—
	III.	30,23	30,46	31,03	31,53	1,30

Unsere Werte stimmen mit den Brühlschen befriedigend überein, doch müssen wir bemerken, daß das von uns benutzte Präparat nicht konstant überging, und es daher fraglich ist, ob die von uns untersuchte Fraktion vom Siedep. 129° ganz einheitlich war.

Nach einer Arbeit von Harries[1]) scheint das Mesityloxyd überhaupt regelmäßig ein Gemisch zweier Modifikationen zu sein, deren Unterschied in der Konstitution sich durch Formeln vorläufig nicht ausdrücken läßt.

3. 2-Methylhepten-4-on-6,



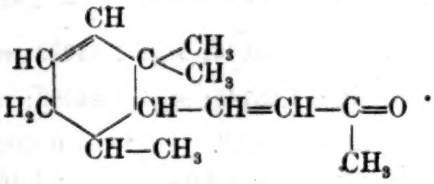
Dieses Keton ist von verschiedenen Forschern dargestellt und von Tiemann[2]) optisch untersucht worden. Er erhielt es durch Kondensation von Isovaleraldehyd und Aceton durch Sodalösung neben anderen Produkten, von denen es mit Hülfe von Natriumsulfit und Soda getrennt wurde.

Siedep. = 176°—180°; Siedep.$_{10}$ = 65°. d^{17} = 0,8443. n_D^{17} = 1,44275.
M_D = 39,62 (*38,72*). EM_D = + 0,90. $E\Sigma_D$ = + 0,71.

---

[1]) Ber. **32**, 1328 (1899).
[2]) Ber. **33**, 561 (1900).

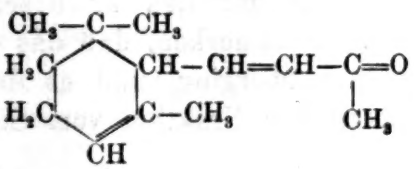
4. Iron,



Von Tiemann und Krüger[1]) aus der Veilchenwurzel isoliert.

Siedep.$_{16}$ = 144°. d^{20} = 0,939. n_D^{20} = 1,50113. M_D = 60,42 (*59,23*). EM_D = + 1,19. $E\Sigma_D$ = + **0,62**.

5. α-Jonon,

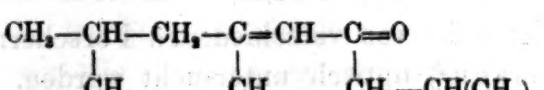


Aus dem Oxim durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure regeneriert (I) (Tiemann[2]). — Über die Bisulfitverbindung gereinigt (II) (Chuit[3]).

I. Siedep.$_{11}$ = 123°—124°; Siedep.$_{17}$ = 134°—136°. d^{20} = 0,932. n_D^{20} = 1,4980. M_D = 60,56 (*59,23*). EM_D = + 1,33. $E\Sigma_D$ = + **0,69**.

II. Siedep.$_{12}$ = 127,6°; Siedep.$_{16}$ = 134,3°. d^{20} = 0,9287.[4]) n_D^{17} = 1,5002.[4]) M_D = 60,75 (*59,23*). EM_D = + 1,52. $E\Sigma_D$ = + **0,79**.

6. 2,4,8-Trimethyl-nonen-4-on-6,



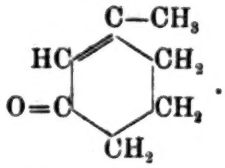
Dargestellt von Bodroux und Taboury[5]) aus Methyl-2-pentanon-4 und Calciumcarbid.

Siedep.$_{760}$ = 217°—219°. d^{18} = 0,838. n_D^{18} = 1,4491. M_D = 58,41 (*57,13*). EM_D = + 1,28. $E\Sigma_D$ = + **0,70**.

---

[1]) Ber. **26**, 2679 (1893). [2]) Ber. **31**, 876 (1898).
[3]) Chem. Centralbl. **1904**, I, 281.
[4]) Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Beobachtungen.
[5]) Compt. rend. **149**, 422 (1909); Chem. Centralbl. **1909**, II, 1421.

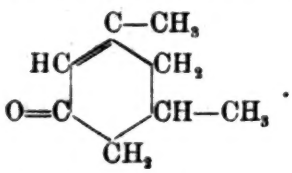
7. 1-Methylcyklohexen-6-on-5,



Dieses Keton und seine nachstehend aufgeführten Homologen wurden von Knoevenagel[1]) nach der bekannten, von ihm aufgefundenen Methode aus aliphatischen 1,5-Diketonen gewonnen.

Siedep. = 199°—200°. $d^{18,5} = 0{,}9726$. $n_D^{18,5} = 1{,}4920$. $M_D = 32{,}89$ (*32,01*). $EM_D = +\,0{,}88$. $E\Sigma_D = +\,0{,}77$.

8. 1,3-Dimethylcyklohexen-6-on-5,



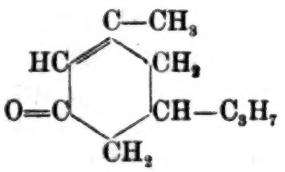
Knoevenagel fand die unter I verzeichneten Werte. Ein anderes Präparat (II) wurde von Herrn G. Peters im hiesigen Institut dargestellt, sorgfältig gereinigt und dann untersucht.

I. Siedep. = 211°. $d^{20,5} = 0{,}9418$. $n_D^{20,5} = 1{,}4828$.

II. Siedep.$_{14,5}$ = 86°—87°. $d_4^{11,7} = 0{,}9462$. $n_\alpha = 1{,}48246$; $n_D = 1{,}48705$; $n_\beta = 1{,}49633$; $n_\gamma = 1{,}50518$ bei 11,7°.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{12}O$		36,32	36,61	—	—	1,06
Gef.	I.	—	[37,66]	—	—	—
	II.	37,42	37,72	38,34	38,91	1,49
EM		+ 1,10	+ 1,11	—	—	+ 0,43 = 41 %
$E\Sigma$		+ 0,89	+ 0,90	—	—	+ 0,35 = 41 %

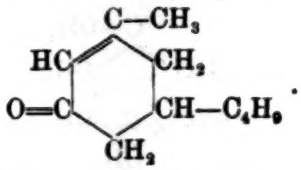
9. 1-Methyl-3-isopropylcyklohexen-6-on-5,



Siedep. = 244°. $d^{15} = 0{,}9390$. $n_D^{15} = 1{,}4890$. $M_D = 46{,}80$ (*45,82*). $EM_D = +\,0{,}98$. $E\Sigma_D = +\,0{,}64$.

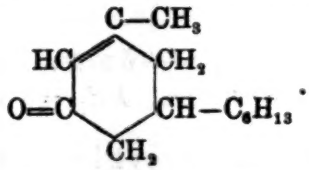
[1]) Ann. Chem. 297, 139 (1897).

10. 1-Methyl-3-isobutylcyklohexen-6-on-5,



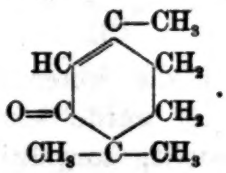
Siedep.$_{22}$ = 146°—148°. $d^{21,5}$ = 0,9198. $n_D^{21,5}$ = 1,4807.
M_D = 51,47 (*50,42*). EM_D = + 1,05. $E\Sigma_D$ = + 0,63.

11. 1-Methyl-3-hexylcyklohexen-6-on-5,



Siedep.$_{22}$ = 166°—168°. $d^{21,5}$ = 0,9003. $n_D^{21,5}$ = 1,4738.
M_D = 60,73 (*59,63*). EM_D = + 1,10. $E\Sigma_D$ = + 0,57.

12. α,β-Pulenenon,

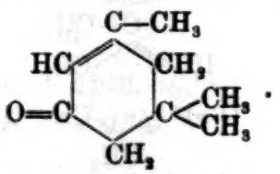


Von Auwers und Hessenland[1]) aus dem Dichlor-α,β-pulenenon durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen.

Siedep.$_{753}$ = 208°; Siedep.$_{15}$ = 86°—88°. $d_4^{16,5}$ = 0,9317. n_α = 1,47613; n_D = 1,47958; n_β = 1,48884; n_γ = 1,49688 bei 16,5°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}O$	40,89	41,22	—	—	1,17
Gef.	41,79	42,05	42,74	43,33	1,54
EM	+ 0,90	+ 0,83	—	—	+ 0,37 = 32%
EΣ	+ 0,65	+ 0,60	—	—	+ 0,27 = 32%

13. Isoacetophoron,



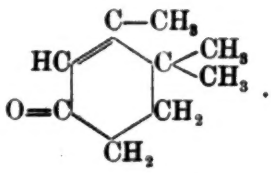
Von Knoevenagel[2]) wurde ein Präparat optisch untersucht, das durch Kondensation von Acetessigester mit Mesityl-

[1]) Ber. 41, 1812 (1908). [2]) Ann. Chem. 297, 187 (1897).

oxyd und Kochen des entstandenen Esters mit 20 prozent. Schwefelsäure dargestellt worden war.

Siedep.$_{760}$ = 213°—214°; Siedep.$_{17}$ = 98°. d_4^{18} = 0,9228; n_D^{18} = 1,4766.
M_D = 42,26 (*41,22*). EM_D = + 1,04. $E\Sigma_D$ = + 0,75.

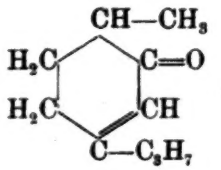
14. Isocampherphoron,



Tiemann[1]) erhielt diese Verbindung, als er β-Campholensäure mit Kaliumpermanganat oxydierte und das Reaktionsprodukt nach Zusatz von Schwefelsäure mit Wasserdampf behandelte.

Siedep. = 217°; Siedep.$_{13}$ = 97°—99°. d^{20} = 0,9424. n_D^{20} = 1,48458.
M_D = 42,04 (*41,22*). EM_D = + 0,82. $E\Sigma_D$ = + 0,59.

15. Carvenon,



An fünf Präparaten, die auf verschiedene Weise dargestellt und gereinigt worden waren, beobachtete Wallach[2]) folgende Konstanten:

I. d^{20} = 0,929; n_D^{20} = 1,4820. — II. d^{21} = 0,928; n_D^{21} = 1,4839.
III. d^{19} = 0,926; n_D^{19} = 1,4827. — IV. d^{19} = 0,928; n_D = 1,48294.
V. d^{20} = 0,927; n_D^{20} = 1,48217.

Daraus berechnen sich für M_D die Werte: 46,76, 46,93, 47,00, 46,91, 46,87, oder im Mittel 46,89.

Wir haben ein Präparat untersucht, das im hiesigen Institut in der üblichen Weise aus Dihydrocarvon gewonnen war (VI), und ein weiteres, das wir der Firma Schimmel & Co.

---

[1]) Ber. **30**, 250 (1897).
[2]) Ann. Chem. **286**, 133 (1895); Ber. **28**, 1961 (1895).

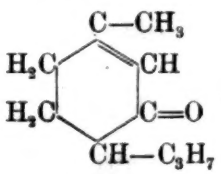
verdanken. Vor der Prüfung wurde dieses nochmals frisch über Natrium destilliert (VII).

VI. Siedep. = 232°—233°. $d_4^{20,0} = 0{,}9266$. $n_\alpha = 1{,}47902$; $n_D = 1{,}48245$; $n_\beta = 1{,}49159$; $n_\gamma = 1{,}49974$ bei 20°.

VII. Siedep.$_{22}$ = 119°—120°. $d_4^{16,7} = 0{,}9300$. $n_\alpha = 1{,}48028$; $n_D = 1{,}48463$; $n_\beta = 1{,}49304$; $n_\gamma = 1{,}50134$ bei 16,7°.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}O$		45,46	45,82	—	—	1,28
Gef.	I—V.	—	46,89	—	—	—
	VI.	46,55	46,84	47,59	48,26	1,71
	VII.	46,49	46,84	47,53	48,21	1,72
Mittel		46,52	46,86	47,56	48,24	1,72
EM		+ 1,06	+ 1,04	—	—	+ 0,44 = 34%
EΣ		+ 0,70	+ 0,68	—	—	+ 0,29 = 34%

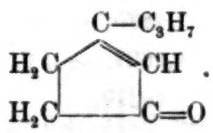
16. Menthen-1-on-3,



Wurde von Wallach[1]) aus Terpinenol-1 über das entsprechende Trioxyterpan dargestellt.

Siedep. = 235°—237°. $d^{19} = 0{,}9375$. $n_D = 1{,}4875$.
$M_D = 46{,}78$ (*45,82*). $EM_D = + 0{,}96$. $E\Sigma_D = + 0{,}63$.

17. Tanacetophoron,



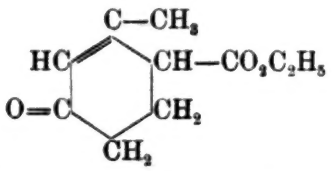
Durch trockene Destillation von Tanacetogendicarbonsäure mit Natronkalk dargestellt (Semmler).[2])

Siedep.$_{13}$ = 89°—90°. $d^{20} = 0{,}9378$. $n_D^{20} = 1{,}4817$.
$M_D = 37{,}77$ (*36,61*). $EM_D = + 1{,}16$. $E\Sigma_D = + 0{,}94$.

---

[1]) Ann. Chem. **362**, 272 (1908).
[2]) Ber. **25**, 3350 (1892).

18. 1-Methylcyklohexen-1-on-3-carbonsäureäthylester-4,



Über diesen Körper ist viel gearbeitet worden,[1]) da die Feststellung seiner Struktur Schwierigkeiten bot, und eigentümliche Isomerieerscheinungen an ihm beobachtet wurden. Nach den eingehenden Untersuchungen von Rabe und Spence[2]) scheint die Substanz, mag man sie aus Methylenjodid und Acetessigester (I), oder aus Methylcyklohexanolondicarbonsäureester (II) darstellen, regelmäßig ein Gemisch zweier isomerer Formen zu sein, über deren gegenseitiges Verhältnis noch nichts sicheres bekannt ist.[3]) Es genüge daher, die von Rabe und Spence für zwei derartige Produkte gefundenen Konstanten anzugeben.

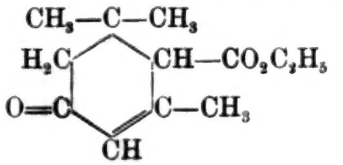
I. Siedep.$_{19-21}$ = 157°—159°. d_4^{20} = 1,0775. n_D^{20} = 1,4915.
M_D = 48,99 (*47,69*).

II. Siedep.$_{18}$ = 155°—156°. d_4^{20} = 1,0783. n_D^{20} = 1,4927.
M_D = 49,05 (*47,69*).

Im Mittel: EM_D = +1,33. $E\Sigma_D$ = + 0,73.

Auf den 3,5-Dimethylcyklohexen-2-on-1-carbonsäureäthylester-4[4]) und den 3-Methylcyklohexen-2-on-1-dicarbonsäurediäthylester,[5]) bei denen ähnliche Verhältnisse vorliegen, gehen wir nicht weiter ein.

19. Isophoroncarbonsäureäthylester,



Von den Höchster Farbwerken wurde uns ein Prä-

[1]) Hagemann, Ber. **26**, 880 (1893); Callenbach, Ber. **30**, 369 (1897); Rabe und Rahm, Ber. **38**, 969 (1905); Merling, Ber. **38**, 979 (1905).

[2]) Ann. Chem. **342**, 328 (1905).

[3]) Nach Merling und Welde (Ann. Chem. **366**, 143 [1909]) würde es sich um einen Fall von Desmotropie handeln.

[4]) Rabe und Spence, Ann. Chem. **342**, 342 (1905).

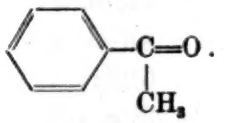
[5]) Rabe, Spence und Ehrenstein, Ann. Chem. **360**, 289 (1908).

parat zur Verfügung gestellt, das bei den Arbeiten von Merling und Welde[1]) dargestellt worden war.

Siedep.$_{27}$ = 165°—166,5° $d_4^{20,4}$ = 1,0291. n_α = 1,47539; n_D = 1,47878; n_β = 1,48732; n_γ = 1,49738 bei 20,4°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{18}O_3$	56,38	56,89	—	—	1,53
Gef.	57,54	57,88	58,75	59,78	2,24
EM	+ 1,16	+ 0,99	—	—	+ 0,71 = 46%
EΣ	+ 0,55	+ 0,47	—	—	+ 0,33 = 46%

20. Acetophenon,



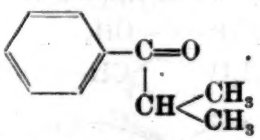
Die unter I verzeichneten Werte stammen von Brühl;[2]) die Beobachtungen unter II von uns; das Präparat war aus dem Semicarbazon abgeschieden.

I. Siedep.$_{749}$ = 201°—202°; Siedep.$_{20}$ = 94,5°. $d_4^{19,6}$ = 1,0277. n_α = 1,52876; n_D = 1,53418; n_γ = 1,56027 bei 19,6°.

II. Siedep.$_{14}$ = 87°. $d_4^{19,1}$ = 1,0293. n_α = 1,52832; n_D = 1,53427; n_β = 1,55003; n_γ = 1,56103 bei 19,1°.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_8O		35,58	35,82	—	—	1,38
Gef.	I.	36,03	36,34	—	37,80	1,77
	II.	35,95	36,28	37,17	37,79	1,84
EM (Mittel)		+ 0,41	+ 0,49	—	—	+ 0,43 = 31%
EΣ (Mittel)		+ 0,34	+ 0,41	—	—	+ 0,36 = 31%

21. Isopropylphenylketon,



Das in üblicher Weise nach der Friedel-Craftsschen Methode dargestellte Keton ging zwischen 221,5° und 223° über. Untersucht wurde die bei 222,1°—222,3° siedende Hauptfraktion. Chr. Schmidt[3]) gibt den Siedepunkt zu 217° an.

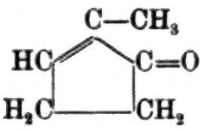
---

[1]) Ann. Chem. **366**, 141 (1909).
[2]) Dies. Journ. [2] **50**, 131, 144 (1894).
[3]) Ber. **22**, 3250 (1889).

$d_4^{15,8} = 0{,}9871$. $n_\alpha = 1{,}51456$; $n_D = 1{,}51959$; $n_\beta = 1{,}53199$; $n_\gamma = 1{,}54313$ bei 15,8°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O$ F.	44,72	45,03	—	—	1,60
Gef.	45,21	45,58	46,49	47,30	2,09
EM	+ 0,49	+ 0,55	—	—	+ 0,49 = 31 %
$E\Sigma$	+ 0,33	+ 0,37	—	—	+ 0,33 = 31 %

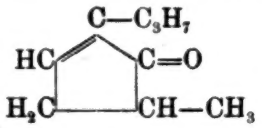
22. 1-Methylcyklopenten-1-on-5,



Wurde von Looft[1]) aus dem Holzteer isoliert und über das Oxim gereinigt.

Siedep. = 157°—158°. $d^{16} = 0{,}98075$. $n_D^{15} = 1{,}4762$.
$M_D = 27{,}64$ (*27,41*). $EM_D = + 0{,}23$. $E\Sigma_D = + 0{,}24$.

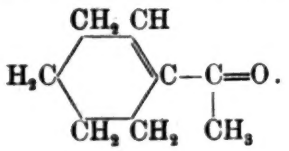
23. Pulegenon,



Aus Pulegen über das Nitrosochlorid und Oxim dargestellt und durch das Semicarbazon gereinigt (Wallach).[2])

Siedep. = 189°—190°. $d^{20} = 0{,}914$. $n_D^{20} = 1{,}4645$.
$M_D = 41{,}81$ (*41,22*). $EM_D = + 0{,}59$. $E\Sigma_D = + 0{,}43$.

24. Δ^1-Tetrahydroacetophenon,



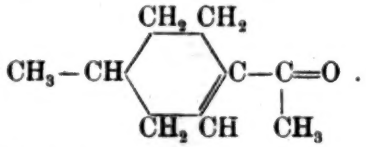
Wurde von Wallach[3]) erhalten, als er das Nitrosochlorid des Cyklohexenäthans mit Dimethylanilin erwärmte und das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure zerlegte.

Siedep. = 201°—202°. $d^{20} = 0{,}9655$. $n_D^{20} = 1{,}4881$.
$M_D = 37{,}11$(*36,61*). $EM_D = + 0{,}50$. $E\Sigma_D = + 0{,}41$.

---

[1]) Ann. Chem. **275**, 374 (1893). [2]) Ann. Chem. **327**, 131 (1903).
[3]) Ann. Chem. **360**, 46 (1908).

25. p-Methyl-Δ^1-tetrahydroacetophenon,



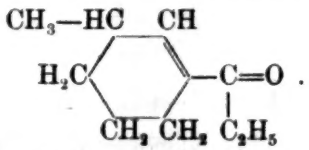
Von Wallach[1]) in ähnlicher Weise dargestellt.

Siedep. = 212°—214°. d^{20} = 0,942. n_D^{20} = 1,4782.
M_D = 41,59 (*41,22*). EM_D = + 0,37. $E\Sigma_D$ = + 0,27.

Ganz vor kurzem fand Wallach[2]) an einem mit besonderer Sorgfalt gereinigten Präparat — das Keton, das aus dem Oxim regeneriert und mit Wasserdampf übergetrieben worden war, wurde in das Semicarbazon verwandelt und aus diesem von neuem abgeschieden — die folgenden, zum Teil etwas abweichenden Konstanten:

Siedep. = 210°—211°. d^{20} = 0,942. n_D^{20} = 1,4830.
M_D = 41,94 (*41,22*). EM_D = +0,72. $E\Sigma_D$ = + 0,52.

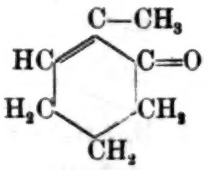
26. m-Methyl-Δ^1-tetrahydrophenyläthylketon,



Analog den Homologen gewonnen (Wallach).[3])

Siedep. = 220°—222°. d^{20} = 0,9345. n_D^{20} = 1,4807.
M_D = 46,38 (*45,82*). EM_D = + 0,56. $E\Sigma_D$ = + 0,37.

27. 1-Methylcyklohexen-5-on-2,



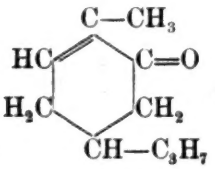
Δ^1-Tetrahydrotoluolnitrosat wurde durch Natriummethylat oder Natriumacetat in das entsprechende Oxim verwandelt und aus diesem durch Schwefelsäure das Keton gewonnen (Wallach).[4])

---

[1]) Ann. Chem. **360**, 53 (1908).
[2]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, **1910** (Sonderabdruck).
[3]) Ann. Chem. **360**, 64 (1908).
[4]) Ann. Chem. **329**, 372 (1903); **359**, 302 (1908).

I. Siedep. = 178°—181°. d^{20} = 0,9680. n_D^{20} = 1,4831.
M_D = 32,55 (*32,01*). EM_D = + 0,54. $E\Sigma_D$ = + **0,49**.
II. Siedep. = 178°—179°. d^{20} = 0,966. n_D^{20} = 1,4833.
M_D = 32,63 (*32,01*). EM_D = + 0,62. $E\Sigma_D$ = + **0,56**.

28. Carvotanaceton,



Über diesen Körper liegen folgende Bestimmungen vor:

Semmler[1]) untersuchte ein optisch inaktives Präparat, das durch Erhitzen von Tanaceton auf 280° dargestellt und über das Oxim gereinigt worden war.

Siedep. = 228°. d^{17} = 0,9373. n_D^{17} = 1,4835.
M_D = 46,44 (*45,82*). EM_D = + 0,62. $E\Sigma_D$ = + **0,41**.

Bei der Nacharbeitung von Semmlers Versuchen führte Wallach[2]) das Keton in das Semicarbazon über und regenerierte es aus diesem.

Siedep. = 228°—229°. d^{21} = 0,932. n_D^{21} = 1,47926.
M_D = 46,40 (*45,82*). EM_D = + 0,58. $E\Sigma_D$ = + **0,38**.

Actives Carvotanaceton wurde von demselben Forscher[3]) untersucht. Die Probe war aus den Nitriten des l-Phellandrens dargestellt und über das Semicarbazon gereinigt.

Siedep. = 227°—229°. d^{19} = 0,9345. n_D^{19} = 1,4822.
M_D = 46,49 (*45,82*). EM_D = + 0,67. $E\Sigma_D$ = + **0,44**.

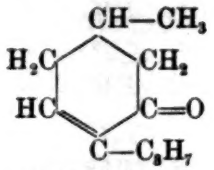
Ein Semmlersches Präparat wurde von Brühl[4]) untersucht, der folgende Daten angibt:

Siedep.$_{764}$ = 228°—228,5°. d_4^{20} = 0,9351. n_α = 1,47730; n_D = 1,48056; n_β = 1,48887; n_γ = 1,49606 bei 20°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}O$	45,46	45,82	—	—	1,28
Gef.	45,98	46,25	46,93	47,52	1,54
EM	+ 0,52	+ 0,43	—	—	+ 0,26 = 20%
EΣ	+ **0,34**	+ **0,28**	—	—	+ **0,17** = 20%

[1]) Ber. **27**, 895 (1894).
[2]) Ber. **28**, 1959 (1895).
[3]) Ann. Chem. **336**, 37 (1904).
[4]) Ber. **32**, 1225 (1899).

29. p-Menthen-4-on-3,

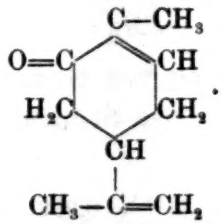


Von Wallach und Schulenberg[1]) aus gewöhnlichem Menthen über das Nitrosochlorid usw. dargestellt (I). Ein von Wallach[2]) später bereitetes Präparat (II) wurde durch das Semicarbazon gereinigt.

I. Siedep.$_{12}$ = 95°—97°. d^{20} = 0,919. n_D^{20} = 1,4733.
M_D = 46,54 (*45,82*). EM_D = + 0,72. $E\Sigma_D$ = + 0,47.

II. Siedep. = 213°. d^{21} = 0,918. n_D^{21} = 1,4720.
M_D = 46,49 (*45,82*). EM_D = + 0,67. $E\Sigma_D$ = + 0,44.

30. Carvon,



Über diesen Körper liegen zahlreiche Bestimmungen vor, die im allgemeinen gut miteinander übereinstimmen. Wir geben hier die Messungen von Brühl[3]) (I) und Eijkman[4]) (II) wieder und fügen zwei Versuchsreihen von uns hinzu. Zu der einen (III) diente ein Präparat, das von Herrn H. Voss aus käuflichem Carvon über die Schwefelwasserstoffverbindung gereinigt war; die andere (IV) wurde an einem Schimmelschen Präparat angestellt.

I. Siedep.$_{11}$ = 104°. $d_4^{18,2}$ = 0,9626. n_α = 1,49614; n_D = 1,49994; n_β = 1,50978. n_γ = 1,51824 bei 18,2°.

II. $d_4^{12,4}$ = 0,9644. $n_\alpha^{12,4}$ = 1,49923; $n_\beta^{12,4}$ = 1,51280.

III. Siedep.$_{16}$ = 114°. $d_4^{18,7}$ = 0,9611. n_α = 1,49554; n_D = 1,49935; n_β = 1,50908; n_γ = 1,51780 bei 18,7°.

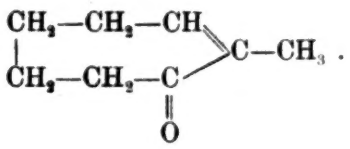
IV. $d_4^{18,4}$ = 0,9609. n_α = 1,49570; n_D = 1,49945; n_β = 1,50936; n_γ = 1,51785 bei 18,4°.

---

[1]) Ann. Chem. **305**, 272 (1899).
[2]) Ann. Chem. **362**, 275 (1908).
[3]) Ber. **32**, 1224 (1899).
[4]) Rec. **14**, 188 (1895).

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O$		45,09	45,43	—	—	1,44
Gef.	I.	45,64	45,87	46,62	[47,27]	[1,63]
	II.	45,71	—	46,76	—	—
	III.	45,60	45,91	46,66	47,35	1,75
	IV.	45,61	45,90	46,67	47,32	1,71
Mittel		45,64	45,89	46,68	47,34	1,73
EM		+ 0,55	+ 0,46	—	—	+ 0,29 = 20%
EΣ		+ 0,37	+ 0,31	—	—	+ 0,19 = 20%

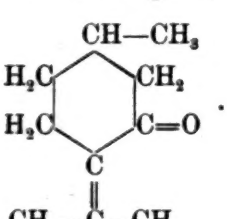
31. Methylsuberenon,



Dargestellt von Wallach[1]) durch vorsichtiges Erwärmen von Suberenennitrosochlorid mit Dimethylanilin und darauf folgendes Erhitzen auf 120°. Gereinigt über das Semicarbazon.

Siedep. = 200°—205°. $d^{21} = 0{,}9695$. $n_D^{21} = 1{,}4867$.
$M_D = 36{,}87$ (*36,61*). $EM_D = + 0{,}26$. $E\Sigma_D = + 0{,}21$.

32. Pulegon,



Dieser Körper gehört auch zu den oft untersuchten Verbindungen. Für die nachstehend zusammengestellten Bestimmungen dienten folgende Präparate:

I. Aus dem Oxim regeneriert (Wallach).[2])
II. Aus der Bisulfitverbindung abgeschieden. (Wallach).[2])
III. Aus Isopulegon dargestellt (Tiemann u. Schmidt).[3])
IV. Schimmelsches Präparat, über Natrium frisch destilliert (Eisenlohr).

---

[1]) Ann. Chem. **345**, 145 (1906).
[2]) Ber. **28**, 1965 (1895).
[3]) Ber. **30**, 30 (1897).

I. Siedep. = 220°—224°. $d^{20} = 0{,}934$. $n_D^{20} = 1{,}4836$.
$M_D = 46{,}64$ (*45,82*). $EM_D = + 0{,}82$. $E\Sigma_D = + 0{,}54$.

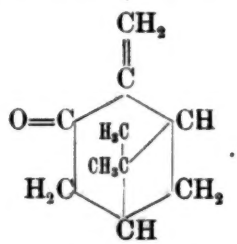
II. Siedep. = 221°—222°. $d^{20} = 0{,}936$. $n_D^{20} = 1{,}4846$.
$M_D = 46{,}62$. $EM_D = + 0{,}80$. $E\Sigma_D = + 0{,}53$.

III. Siedep.$_{18}$ = 97°. $d^{17{,}5} = 0{,}9368$. $n_D^{17{,}5} = 1{,}4865$.
$M_D = 46{,}71$. $EM_D = + 0{,}89$. $E\Sigma_D = + 0{,}59$.

IV. Siedep.$_{21}$ = 111,4°—111,8°. $d_4^{18{,}3} = 0{,}9371$. $n_\alpha = 1{,}48328$; $n_D = 1{,}48705$; $n_\beta = 1{,}49623$; $n_\gamma = 1{,}50437$ bei 18,3°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}O$	45,46	45,82	—	—	1,28
Gef.	46,38	46,68	47,44	48,09	1,71
EM	+ 0,92	+ 0,86	—	—	+ 0,43 = 34%
EΣ	+ 0,60	+ 0,57	—	—	+ 0,28 = 34%

33. Pinocarvon,



Von Wallach[1]) aus Pinylamin über das Pinocarveol dargestellt und aus dem Oxim (I) oder dem Semicarbazon (II) regeneriert.

I. Siedep. = 222°—224°. $d^{19} = 0{,}989$. $n_D^{19} = 1{,}5067$.
$M_D = 45{,}22$ (*43,72*). $EM_D = + 1{,}50$. $E\Sigma_D = + 1{,}00$.

II. Siedep.$_{12}$ = 95°. $d^{20} = 0{,}984$. $n_D^{20} = 1{,}5050$.
$M_D = 45{,}32$ (*43,72*). $EM_D = + 1{,}60$. $E\Sigma_D = + 1{,}06$.

Bei den Ketonen befindet man sich wieder auf sicherem Boden, denn es liegt ein reichhaltiges Material vor, von dem wenigstens ein Teil als unbedingt zuverlässig anzusehen ist, und, was das wichtigste ist, dieses große Material weist in sich kaum irgendwelche nennenswerte Widersprüche auf.

Im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen und Aldehyden müssen sämtliche α,β-ungesättigte Ketone auf Grund ihrer Konstitution mindestens eine zentrale Störung des konjugierten Systems enthalten. Hierzu können dann eine zweite zentrale und eine seitliche Störung treten.

[1]) Ann. Chem. **279**, 387 (1894); **346**, 223 (1906).

Die ersten fünf Nummern der Tabelle (s. u.) bringen Beispiele für den ersten, den einfachsten, Fall. Die Werte der Exaltation für Σ_D schwanken zwischen + 0,6 und + 1,0; der mittlere Wert beträgt + 0,8, dem sich die meisten der gefundenen Werte gut anschließen. $E\Sigma_\alpha$ konnte bis jetzt nur in zwei Fällen berechnet werden. Bei allen Ketonen, für die Σ_α und Σ_D bestimmt worden sind, findet man aber die charakteristische Erscheinung, daß die Exaltationen für beide Größen nahezu gleich, oder eher für Σ_α ein wenig größer sind. Man kann daher in der ersten Gruppe der Ketone für $E\Sigma_\alpha$ den gleichen Wert annehmen wie für $E\Sigma_D$. Nimmt man dazu das Mittel der beiden bisher bestimmten Exaltationen der Dispersion, so kann man folgende Reihe von Normalwerten aufstellen:

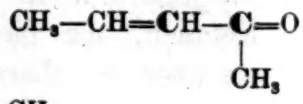
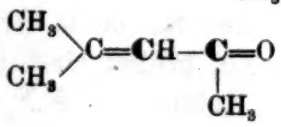
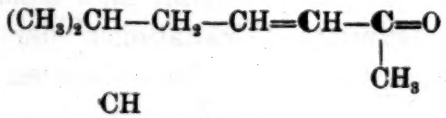
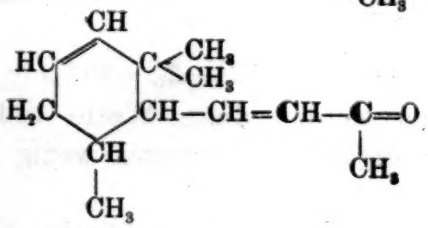
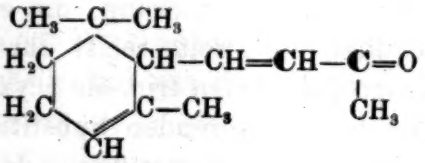
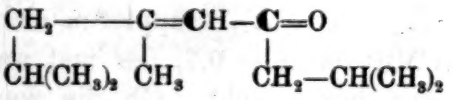
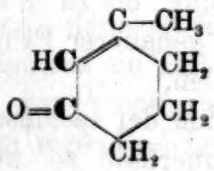
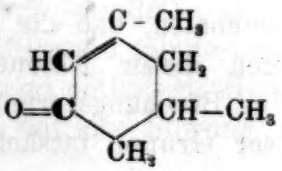
$$E\Sigma_\alpha = + 0{,}8. \qquad E\Sigma_D = + 0{,}8. \qquad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 40\,\%.$$

Genauere Bestimmungen werden diese Werte vielleicht etwas berichtigen, doch sind größere Änderungen wenig wahrscheinlich.

Die Gruppe Nr. 7—19 umfaßt lauter cyklische Ketone mit einer zentralen und einer seitlichen Störung: die erstere wird durch ein Ringglied gebildet, die zweite meist durch ein Methyl, seltener durch ein Isopropyl. Dazn tritt die acyklische Verbindung Nr. 6, bei der die beiden störenden Substituenten aus Alkylen bestehen. Man erkennt ohne weiteres, daß der Zutritt des seitlichen Substituenten kaum eine Wirkung ausübt, denn die Werte für $E\Sigma_\alpha$ und $E\Sigma_D$ gruppieren sich mit großer Annäherung um den Mittelwert + 0,7, der fast an den Normalwert der ersten Gruppe heranreicht. Ob die wenigen Fälle, in denen eine etwas größere Abweichung, bis zu ± 0,24, vom Mittelwerte beobachtet worden ist, bei genauerer Prüfung verschwinden werden, bleibt noch festzustellen.

Die wenigen Angaben über die Exaltation der spezifischen Dispersion dieser Substanzen schwanken innerhalb so weiter Grenzen, 32 %—46 %, daß der Mittelwert 38 % vorläufig recht unsicher erscheint. Es ist jedoch anzunehmen, daß die seitliche Störung das Zerstreuungsvermögen dieser Ketone in ebenso geringem Maße beeinflußt wie ihr Brechungsvermögen, der Normalwert für $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ in dieser Gruppe tatsächlich zwischen 35 % und 40 % liegen wird.

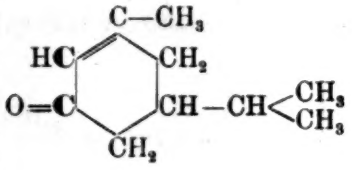
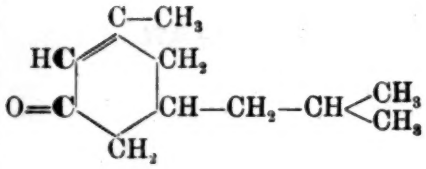
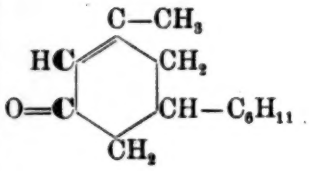
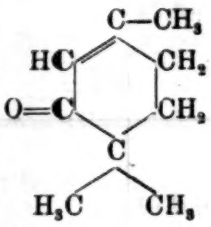
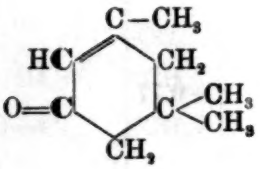
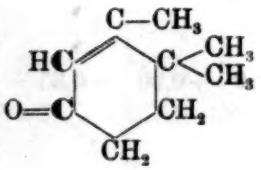
Tabelle III:

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedep.
1		C_5H_8O	84,06	122°—124° (745″)
2		$C_6H_{10}O$	98,08	129°—129,5° (753″)
3		$C_8H_{14}O$	126,1	176°—180°
4		$C_{13}H_{20}O$	192,2	144° (16″)
5		$C_{13}H_{20}O$	192,2	127,6° (12″)
6		$C_{13}H_{22}O$	182,2	217°—219° (760″)
7		$C_7H_{10}O$	110,1	199°—200°
8		$C_8H_{12}O$	124,1	211°

Ketone.

d_4^{20}	n_a^{20}	n_D^{20}	Exaltation für M_a	M_D	$M_\gamma - M_a$	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
0,857	1,4351	1,4388	+0,78	+0,87	+0,29	+0,93	+1,04	+0,35 = 36%
0,861	1,4395	1,4432	+0,69	+0,77	+0,37	+0,70	+0,78	+0,38 = 41%
0,841		1,4414		+0,90			+0,71	
0,937		1,5011		+1,19			+0,62	
0,929		1,4983		+1,43			+0,74	
0,835		1,4482		+1,28			+0,70	
0,970		1,4912		+0,88			+0,77	
0,940	1,4787	1,4833	+1,10	+1,11	+0,43	+0,89	+0,90	+0,35 = 40%

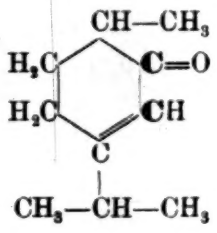
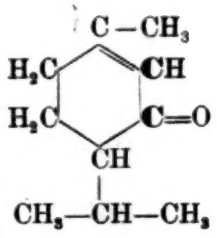
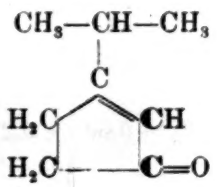
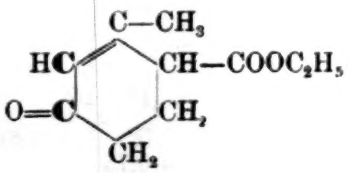
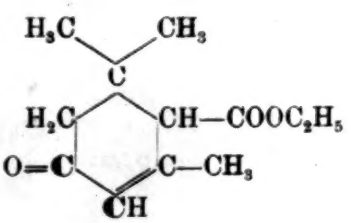
Tabelle III:

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedep.
9		$C_{10}H_{16}O$	152,1	244°
10		$C_{11}H_{18}O$	166,1	146°—148° (22″)
11		$C_{13}H_{22}O$	194,2	166°—168° (22″)
12		$C_9H_{14}O$	138,1	86°—88° (15″)
13		$C_9H_{14}O$	138,1	98° (17″)
14		$C_9H_{14}O$	138,1	97°—99° (13″)

Ketone (Fortsetzung).

d_4^{20}	n_a^{20}	n_D^{20}	Exaltation für M_a	M_D	$M_\gamma - M_a$	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
0,934		1,4867		+0,98			+0,64	
0,919		1,4814		+1,05			+0,63	
0,900		1,4745		+1,10			+0,57	
0,929	1,4745	1,4780	+0,90	+0,83	+0,37	+0,65	+0,60	+0,27 = 32 %
0,921		1,4757		+1,04			+0,75	
0,941		1,4846		+0,82			+0,59	

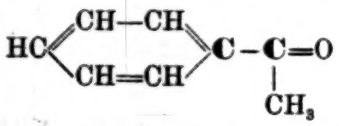
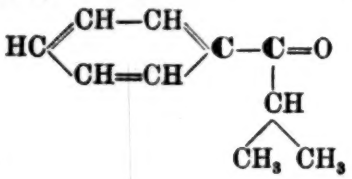
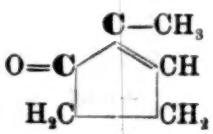
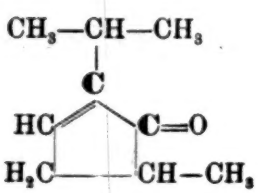
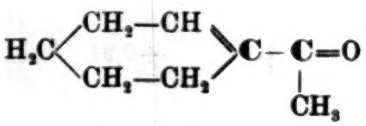
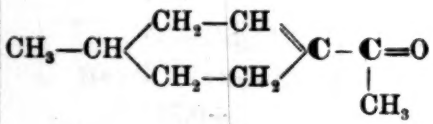
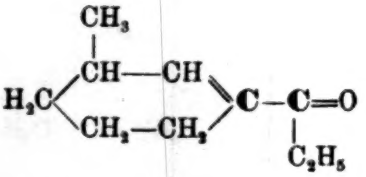
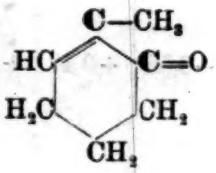
Tabelle III:

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedep.
15		$C_{10}H_{16}O$	152,1	119°—120° (22″)
16		$C_{10}H_{16}O$	152,1	235°—237°
17		$C_8H_{12}O$	124,1	89°—90° (13″)
18		$C_{10}H_{14}O_3$	182,1	155°—156° (18″)
19		$C_{12}H_{18}O_3$	210,2	165°—166,5° (27″)

Ketone (Fortsetzung).

d_4^{20}	n_a^{20}	n_D^{20}	Exaltation für M_a	M_D	$M_\gamma - M_a$	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
0,927	1,4789	1,4828	+1,06	+1,04	+0,44	+0,70	+0,68	+0,29 = 34 %
0,935		1,4870		+0,96			+0,63	
0,936		1,4817		+1,16			+0,94	
1,078		1,4921		+1,33			+0,73	
1,029	1,4756	1,4790	+1,16	+0,99	+0,71	+0,55	+0,47	+0,33 = 46 %

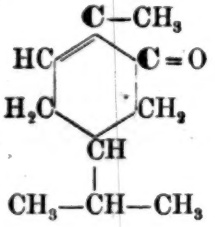
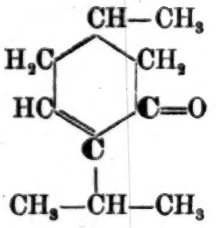
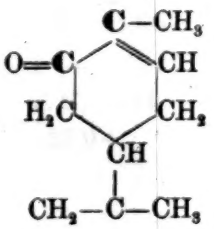
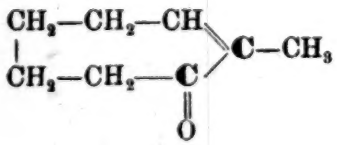
Tabelle III:

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedep.	d_4^{20}
20		C_8H_8O F.	120,1	87° (14″)	1,028
21		$C_{10}H_{12}O$ F.	148,1	222,1°–222,3°	0,984
22		C_6H_8O F.	96,06	157°—158°	0,977
23		$C_9H_{14}O$ F.	138,1	189°—190°	0,912
24		$C_8H_{12}O$ F.	124,1	201°—202°	0,964
25		$C_9H_{14}O$ F.	138,1	210°—211°	0,940
26		$C_{10}H_{16}O$ F.	152,1	220°—222°	0,933
27		$C_7H_{10}O$ F.	110,1	178°—179°	0,965

Ketone (Fortsetzung).

d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	Exaltation für M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	Σ_α	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1,028	1,5283	1,5339	+0,41	+0,49	+0,43	+0,34	+0,41	+0,36 = 31 %
0,984	1,5127	1,5177	+0,49	+0,55	+0,49	+0,33	+0,37	+0,33 = 31 %
0,977		1,4739		+0,23			+0,24	
0,912		1,4645		+0,59			+0,43	
0,964		1,4881		+0,50			+0,41	
0,940		1,4830		+0,72			+0,52	
0,933		1,4807		+0,56			+0,37	
0,965		1,4832		+0,58			+0,53	

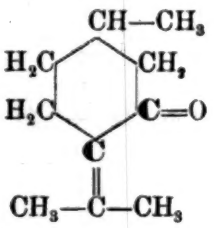
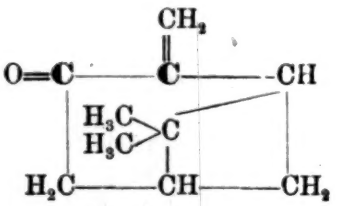
Tabelle III:

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedep.	d_4^{20}
28		$C_{10}H_{16}O$ F	152,1	228°—228,5° (764″)	0,93
29		$C_{10}H_{16}O$ F	152,1	213°	0,91
30		$C_{10}H_{14}O$ F_2	150,1	114° (16″)	0,96
31		$C_8H_{12}O$ F	124,1	200°—205°	0,96

Ketone (Fortsetzung).

d_4^{20}	n_a^{20}	n_D^{20}	Exaltation für M_a	M_D	$M_\gamma - M_a$	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
0,933	1,4773	1,4808	+0,52	+0,58	+0,26	+0,34	+0,38	+0,17 = 20%
0,917		1,4729		+0,70			+0,46	
0,960	1,4951	1,4988	+0,55	+0,46	+0,29	+0,37	+0,31	+0,19 = 20%
0,968		1,4872		+0,26			+0,21	

Tabelle III:

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedep.
32		$C_{10}H_{16}O$ F	152,1	111,4°—111,8° (21″)
33		$C_{10}H_{14}O$ F	150,1	95° (12″)

Unter Nr. 20—31 folgen dann in der Tabelle cyklische Ketone mit einer zweifachen zentralen Störung; acyklische Verbindungen dieser Art sind noch nicht untersucht worden. Im Gegensatz zu der seitlichen Störung wirkt der zweite zentrale Substituent in unverkennbarer Weise auf das Brechungsvermögen ein, denn in allen Beispielen findet man, daß die Exaltation für Σ_α und Σ_γ erheblich herabgegangen ist. Es macht dabei anscheinend keinen Unterschied, ob sich das Carbonyl in der Seitenkette befindet oder ein Glied des Ringes bildet, denn im einen wie im anderen Fall nähern sich die beobachteten Exaltationen dem mittleren Werte + 0,4. Man kann also sagen, daß der zweite Substituent die Anomalie des Brechungsvermögens ungefähr auf die Hälfte des Betrages herabdrückt, der für die erste Klasse von Ketonen charakteristisch ist. Vielleicht werden genaue Bestimmungen den Wert für $E\Sigma_\alpha$ und $E\Sigma_\gamma$ bei hydroaromatischen Ketonen dieser Gruppe noch ein wenig erhöhen, etwa auf + 0,5, denn der Mittelwert wird etwas gedrückt durch einige Bestimmungen an Substanzen, die anscheinend schon teilweise polymerisiert waren.

Auch das Zerstreuungsvermögen ist, soweit man bis jetzt urteilen kann, bei den zweifach zentral gestörten hydroaroma-

Ketone (Fortsetzung).

d_4^{20}	n_a^{20}	n_D^{20}	Exaltation für M_a	M_D	$M_\gamma - M_a$	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
0,934	1,4825	1,4849	+0,92	+0,86	+0,43	+0,60	+0,57	+0,28 = 34 %
0,985		1,5056		+1,55			+1,03	

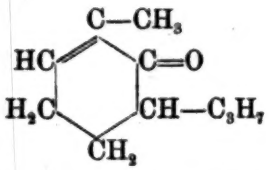
tischen Verbindungen beträchtlich vermindert, denn die Exaltation der spezifischen Dispersion beträgt in den beiden bekannten Fällen etwa 20 % des theoretischen Wertes. Daß sie bei den beiden untersuchten aromatischen Ketonen dieser Gruppe anderthalb mal so groß ist, mag mit dem optischen Charakter des Benzolkerns zusammenhängen. Als Mittelwert für die ganze Klasse kann man einstweilen $E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = 25$ % einsetzen.

Den Schluß der Tabelle bilden zwei Ketone, in denen beide Doppelbindungen des konjugierten Systems semicyklisch sind. Es scheint, als ob in solchen Fällen die optischen Anomalien stärker sind, was ja nach Analogien bis zu einem gewissen Grade zu erwarten ist. Hier muß jedoch erst weiteres Material beschafft werden, ehe man sicher urteilen kann, und wir wollen einstweilen nur auf diese Möglichkeit hinweisen.

Wenn auch nach den bisher vorliegenden Angaben Übergänge zwischen den einzelnen Gruppen bestehen, so sind die optischen Regelmäßigkeiten bei den ungesättigten Ketonen doch im allgemeinen so scharf ausgeprägt, daß man sie sehr wohl bereits jetzt zur Bestimmung auch feinerer Konstitutionsunterschiede verwerten kann.

Ein Beispiel hierfür bietet das vermutliche

m-Menthen-6-on-2,



Durch Invertierung von $\Delta^{3(8)}$-m-Menthen erhielt Wallach[1]) ein Terpen, dessen Nitrosochlorid durch Natriummethylat in ein Oxim verwandelt wurde. Für das daraus abgeschiedene neue Keton zieht Wallach in erster Linie die oben gegebene Formel in Betracht, bemerkt jedoch, daß über ihre Richtigkeit erst weitere Versuche entscheiden können.

Die Konstanten der Verbindung sind folgende:

Siedep. = 208°—209°. $d^{20} = 0{,}9202$. $n_D^{20} = 1{,}4749$.

$M_D = 46{,}61$ (*45,82*). $EM_D = +0{,}79$. $E\Sigma_D = +0{,}52$.

Der für $E\Sigma_D$ berechnete Wert läßt keinen Zweifel daran, daß in dem Molekül der Verbindung ein konjugiertes System vorhanden ist. Aber weiter besagt dieser Wert nach den oben gegebenen Darlegungen, daß die Konjugation höchst wahrscheinlich zweifach gestört ist, denn die Exaltation liegt dem Normalwerte + 0,4 genügend nahe und stimmt vortrefflich überein mit den Werten, die für $E\Sigma_D$ bei analog konstituierten Ketonen gefunden worden sind. Man vergleiche z. B. die Nummern 23, 27 und 29 der Tabelle.

Das optische Verhalten des Körpers bietet somit eine kräftige Stütze für die Richtigkeit der von Wallach angenommenen Formel.

Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß mit der Erkenntnis von dem Einfluß, den Störungen der Konjugation auf das Brechungsvermögen ungesättigter Substanzen ausüben, nunmehr auch das optische Verhalten des Δ^4-Menthenon-3 (Nr. 29) nicht mehr im Widerspruch zu dessen angenommener Formel steht,[2]) sondern sich im Einklang mit ihr befindet.

Allerdings finden sich in der Literatur einige Angaben, die den aufgestellten Regeln widersprechen.

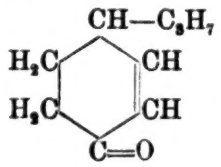
---

[1]) Ann. Chem. **360**, 78 (1908).

[2]) Vgl. Ber. **42**, 2408 (1909).

Eine von diesen bezieht sich auf das

1-Isopropyl-cyklohexen-2-on-4,



das von Wallach[1]) durch Erwärmen von Sabinaketon mit Schwefelsäure neben isomeren Ketonen erhalten wurde.

Folgende Konstanten wurden bestimmt:

Siedep. = 218°—219°; Siedep.$_{12}$ = 93°—95°. d^{19} = 0,947.
n_D^{19} = 1,4807.
M_D = 41,55 (*41,22*). EM_D = + 0,33. $E\Sigma_D$ = + 0,22.

Der Körper besäße darnach ein normales Brechungsvermögen, während eine Exaltation der spezifischen Refraktion von etwa + 0,8 zu erwarten wäre, da im Molekül eine ungestörte Konjugation vorhanden ist. Indessen ist der Grund für diese Abweichung mit großer Wahrscheinlichkeit in der Beschaffenheit des Präparates zu suchen. Wallach hebt wiederholt die große Empfindlichkeit der Substanz, namentlich ihre auffallende Neigung zur Polymerisation hervor. Ein Körper, der sich schon beim Stehen in ätherischer Lösung über Pottasche sehr merklich polymerisiert, wird dies voraussichtlich auch bei der Destillation tun, und so wird das spezifische Gewicht durch beigemengte Polymerisationsprodukte erhöht gewesen sein.

Vielleicht enthielt jedoch das Produkt noch anderweitige Beimengungen, denn ein früher von Wallach[2]) durch Oxydation von β-Phellandren gewonnenes Präparat desselben Körpers besaß tatsächlich eine Exaltation der Molekularrefraktion in annähernd der zu erwartenden Höhe.

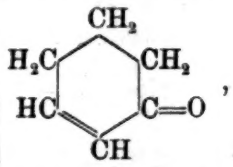
Siedep. = 220°—224°. Siedep.$_{15}$ = 103°—106°. d^{26} = 0,9387.
n_D = 1,4788.
M_D = 41,84 (*41,22*). EM_D = + 0,62. $E\Sigma_D$ = + 0,45.[3])

[1]) Ann. Chem. **359**, 279 (1908).
[2]) Ann. Chem. **343**, 31 (1905).
[3]) Wallach legt dieser Bestimmung allerdings weniger Wert bei Ann. Chem. **359**, 280 [1908]).

Nach alle dem ist anzunehmen, daß das reine Keton in unpolymerisiertem Zustand keine Ausnahme von den spektrochemischen Regeln bildet, und es wäre erwünscht, wenn bei Gelegenheit dies durch eine erneute Untersuchung des aus Sabinaketon entstehenden Produktes festgestellt werden könnte.

Ähnlich steht es vermutlich mit dem kürzlich von Kötz und Grethe[1]) untersuchten

α,β-Cyklohexenon,



das aus verschiedenen Cyklohexenonderivaten gewonnen wurde.

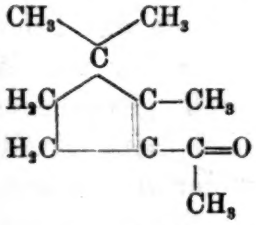
Siedep.$_{14}$ = 63°. d^{18} = 0,9868. n_D^{18} = 1,4796.

M_D = 27,65 (*27,41*). EM_D = + 0,24. $E\Sigma_D$ = + 0,25.

Wenn auch jene Forscher nichts von einer besonderen Neigung dieses Ketons zur Polymerisation erwähnen, so ist dies doch bei diesem einfach gebauten Körper nach Analogien wahrscheinlich. Eine erneute Untersuchung, bei der diese Möglichkeit besonders zu berücksichtigen und auch die Molekulardispersion zu ermitteln wäre, ist daher gleichfalls zu wünschen.

Erwähnt sei noch das

Isolauronyl-methylketon,



von Blanc,[2]) das dieser Forscher aus Isolauronolsäurechlorid und Zinkmethyl gewann.

Siedep. = 200°—202°. d^{15} = 0,9396. n_D^{15} = 1,4740.

M_D = 45,53 (*45,82*). EM_D = − 0,29. $E\Sigma$ = − 0,18.

---

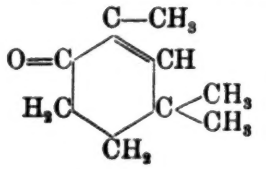
[1]) Dies Journ. [2] 80, 489 ff. (1909).

[2]) Ann. Chim. [7] 18, 234 (1899).

Das Molekül enthält ein konjugiertes System mit drei Störungen; es ist also ein Brechungsvermögen zu erwarten, das nur sehr wenig erhöht oder völlig normal ist. Daß der gefundene Wert hinter der Theorie sogar zurückbleibt, ist vielleicht auf unvollkommene Reinheit des Präparates zurückzuführen.

Umgekehrt ist in manchen Fällen bei Verbindungen mit gestörten Konjugationen die Molekularrefraktion höher gefunden worden, als es den Regeln entspricht. Dies trifft vor allem für das Cyclogeraniolon und das Isothujon zu.

Cyklogeraniolon,

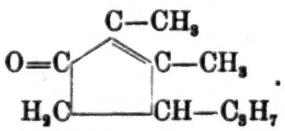


Wurde von Wallach[1]) aus dem schwer löslichen Nitrosochlorid oder Nitrosat des α-Cyklogeraniolens gewonnen.

Siedep. = 195°—196°. $d^{25} = 0{,}9245$. $n_D^{25} = 1{,}4749$.
$M_D = 42{,}17$ (*41,22*). $EM_D = +\,0{,}95$. $E\Sigma_D = +\,0{,}69$.

Es liegt nur diese eine Bestimmung vor, und eine Nachprüfung ist um so mehr erforderlich, als Wallach auch bei dem Reduktionsprodukt dieser Verbindung, dem 1,3,3-Trimethyl-cyklohexanon-6, eine merkliche Erhöhung der Molekularrefraktion — 42,18 statt 41,61 (+ 0,57) — beobachtet hat. Bei diesem gesättigten Körper fehlt jedoch jeder Grund für eine Anomalie der optischen Eigenschaften.

Isothujon,



Durch Kochen von Thujon mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt und aus dem Semicarbazon regeneriert (Wallach[2]).

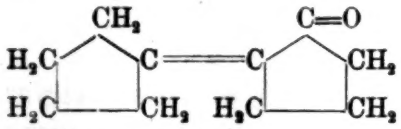
Siedep. = 230°—231°. $d^{20} = 0{,}9285$. $n_D^{20} = 1{,}48227$.
$M_D = 46{,}81$ (*45,82*). $EM_D = +\,0{,}99$. $E\Sigma_D = +\,0{,}65$.
Siedep. = 231°—232°. $d^{20} = 0{,}927$. $n_D^{20} = 1{,}48217$.
$M_D = 46{,}88$ (*45,82*). $EM_D = +\,1{,}06$. $E\Sigma_D = +\,0{,}70$.

[1]) Ann. Chem. **324**, 104 (1902).
[2]) Ann. Chem. **286**, 101 (1895); **323**, 334 (1902).

Auch in diesem Falle erscheint die Molekularrefraktion nicht im Einklang mit der angenommenen Formel, sondern zu hoch. Doch ist zu bemerken, daß die Konstitution des Isothujons noch nicht mit völliger Sicherheit festgestellt worden ist.

Mehrere andere Verbindungen, über deren Molekularrefraktion auffallende Angaben vorliegen, sind entweder noch nicht genügend untersucht oder von zweifelhafter Reinheit oder bereits mit Sicherheit als Gemische erkannt, wie z. B. das sog. Calaminthon[1]). Bei manchen ist auch die Konstitution noch fraglich.

Zu diesen Substanzen gehört z. B. das von Wallach[2]) durch Behandlung von Pentenon mit Natriumäthylat gewonnene Bicyklopenten-pentanon,

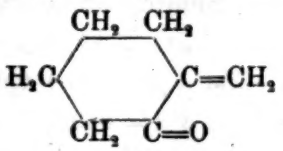


das aus einem Gemisch verschiedener Kondensationsprodukte durch fraktionierte Destillation isoliert wurde und keine Gewähr für völlige Reinheit bietet.

Siedep. = 253°—254°; Siedep.$_{12}$ = 117°—119°. d^{20} = 1,0176.
n_D^{20} = 1,52095.
M_D = 45,00 (*43,72*). EM_D = + 1,28. $E\Sigma_D$ = + 0,85.

Die gefundene Exaltation erscheint reichlich hoch, doch läßt sich für eine Substanz von so eigenartiger Konstitution das Brechungsvermögen vorläufig nicht mit Sicherheit vorausberechnen.

Endlich sei in diesem Zusammenhange noch auf eine interessante Verbindung hingewiesen, die Wallach[3]) bei der Oxydation der Cyklohexenessigsäure in geringer Menge erhielt. Wallach hält es für möglich, daß in diesem Körper das Keton



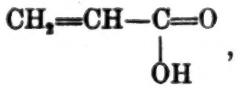
[1]) Vgl. Schimmels Jahresber. **1906**, II, 14.
[2]) Ber. **29**, 2963 (1896). [3]) Ann. Chem. **359**, 308 (1908).

vorliege. Die beobachtete Exaltation der Refraktion — $EM_D = + 0{,}67$ und $E\Sigma_D = + 0{,}61$ — läßt sich mit dieser Annahme gut vereinigen.

IV. Säuren.

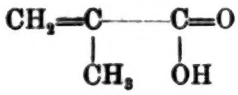
Das bis jetzt über α,β-ungesättigte Säuren vorliegende spektrochemische Material ist sehr dürftig und überdies zum Teil nicht brauchbar, denn manche Angaben beziehen sich unzweifelhaft auf Gemische struktur- oder stereo-isomerer Verbindungen. Dazu tritt bei den einfachsten ungesättigten Säuren wieder die große Neigung zur Polymerisation, durch die Fehler von unbekannter Größe in die Bestimmungen kommen.

So fand Eijkman[1]) bei der Akrylsäure,



eine normale Molekularrefraktion — $M_a = 17{,}21$ statt ber. 17,18 — während der unpolymerisierten Substanz sicher ein erhöhtes Brechungsvermögen zukommen wird.

Desgleichen erscheint die Methakrylsäure,

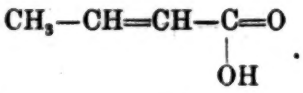


nach den übereinstimmenden Versuchen von Eijkman (a. a. O.) und Brühl[2]) als ein optisch normaler Körper, im Gegensatz zu ihren Homologen Angelicasäure und Tiglinsäure. Auch in diesem Fall liegt der Verdacht nahe, daß die Präparate sich bereits während der Untersuchung zum Teil polymerisiert haben. Wir möchten dies um so mehr glauben, als nach unseren eigenen Versuchen der Äthylester der Säure sich so rasch polymerisiert, daß wir keine, auch nur annähernd richtigen Werte bei seiner Untersuchung erhalten konnten.

Der Wahrheit näher kommen vermutlich die Messungen, die an den folgenden vier aliphatischen Säuren und der Suberenessigsäure ausgeführt worden sind; zum Vergleich fügen wir noch die Beobachtungen an der Benzoesäure hinzu.

[1]) Rec. 12, 161 (1893). [2]) Ann. Chem. 200, 181 (1880).

1. Krotonsäure,

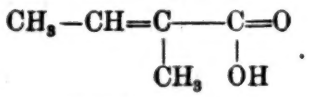


Eijkman[1]) fand folgende Werte:

$d_4^{17} = 0{,}9730.$ $n_a^{17} = 1{,}42556.$

$M_a = 22{,}63$ (*21,75*). $EM_a = +\,0{,}88.$ $E\Sigma_a = +\,1{,}02.$

2. Angelicasäure,

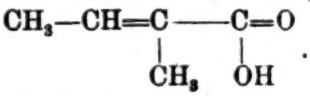


Beobachtungen von Eijkman[1]):

$d_4^{16} = 0{,}9539.$ $n_a^{16} = 1{,}42755.$

$M_a = 26{,}96$ (*26,32*). $EM_a = +\,0{,}64.$ $E\Sigma_a = +\,0{,}64.$

3. Tiglinsäure,

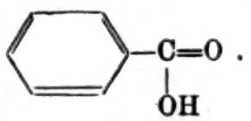


Beobachtungen von Eijkman[1]):

$d_4^{16} = 0{,}9641.$ $n_a^{16} = 1{,}43297.$

$M_a = 26{,}96$ (*26,32*). $EM_a = +\,0{,}64.$ $E\Sigma_a = +\,0{,}64.$

4. Benzoesäure,

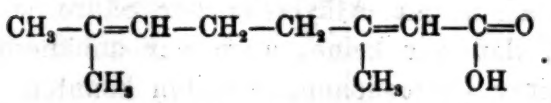


Eijkman[2]) fand:

$d_4^{131{,}9} = 1{,}0738.$ $n_D^{131{,}9} = 1{,}49867.$

$M_D = 33{,}34$ (*32,52*). $EM_D = +\,0{,}82.$ $E\Sigma_D = +\,0{,}67.$

5. Geraniumsäure,



Tiemann und Semmler[3]) erhielten diese Säure, indem sie Citralоxim mit Essigsäureanhydrid kochten und das entstandene Nitril verseiften (I u. II).

---

[1]) Rec. **12**, 161 (1893). [2]) Rec. **12**, 184 (1893).

[3]) Ber. **26**, 2717 (1893); **31**, 827 (1898).

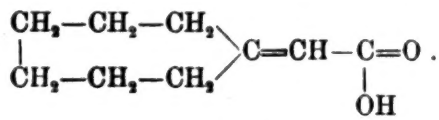
Barbier und Bouveault[1]) verwandelten Geraniumsäure in Oxygeraniumsäure und regenerierten aus dieser die ursprüngliche Säure (III).

I. Siedep.$_{18}$ = 153°. d^{20} = 0,964. n_D^{20} = 1,4797.
M_D = 49,60 (*49,05*). EM_D = + 0,55. $E\Sigma_D$ = + **0,33**.

II. Siedep.$_{18}$ = 157,5°—159,5°. d^{19} = 0,964. n_D^{19} = 1,48362.
M_D = 49,93 (*49,05*). EM_D = + 0,88. $E\Sigma_D$ = + **0,52**.

III. M_D = 49,82 (*49,05*). EM_D = + 0,77. $E\Sigma_D$ = + **0,46**.

6. Suberenessigsäure,



Von Wallach[2]) aus Suberon, Bromessigester und Zink über den Oxyester dargestellt.

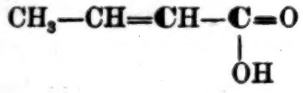
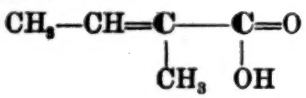
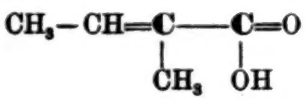
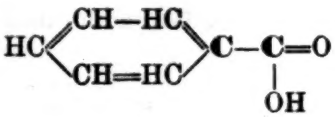
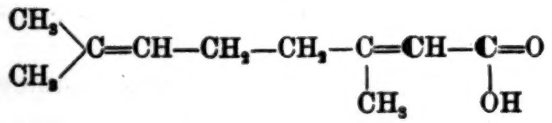
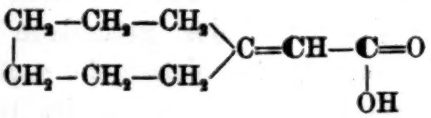
Siedep.$_{17}$ = 158°—159°. d^{20} = 1,035. n_D^{20} = 1,4920.
M_D = 43,27 (*42,74*). EM_D = + 0,53. $E\Sigma_D$ = + **0,31**.

Die einzige Säure mit nur einmal gestörter Konjugation, deren optische Untersuchung hier in Betracht kommen kann, ist die Krotonsäure. Wie nahe der gefundene Wert $E\Sigma_\alpha$ = + 1,02 der Wahrheit kommt, läßt sich nicht sagen, da die Bestimmung bei 72° ausgeführt wurde, und es fraglich ist, ob die Verbindung sich nicht bei dieser verhältnismäßig hohen Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit polymerisiert. Da sich jedoch dieser Wert in befriedigender Weise an die bei einfachen acyklischen Ketonen gefundenen Exaltationen anschließt, wird man ihn bis auf weiteres als richtig, oder mindestens annähernd richtig, ansehen dürfen.

Der Wert steht auch im richtigen Verhältnis zu den Zahlen, die für $E\Sigma_\alpha$ bei der Angelicasäure, Tiglinsäure und Benzoesäure (Nr. 2, 3, 4) gefunden worden sind. Diese drei Verbindungen besitzen eine zweifach zentral gestörte Konjugation. Der gleichartigen Konstitution entspricht gut die gleiche Herabminderung der Exaltation für Σ_α auf etwa +0,65. Diese Übereinstimmung ist recht bemerkenswert, wenn man be-

[1]) Compt. rend. **122**, 393 (1896). [2]) Ann. Chem. **314**, 157 (1900).

Tabelle IV:

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.
1		$C_4H_6O_2$ ⌐	86,05
2		$C_5H_8O_2$ ⌐	100,1
3		$C_5H_8O_2$ ⌐	100,1
4		$C_7H_6O_2$ ⌐$_3$	122,1
5		$C_{10}H_{16}O_2$ ⌐$_2$	168,1
6		$C_9H_{14}O_2$ ⌐	154,1

rücksichtigt, daß alle Bestimmungen von Eijkman bei hohen Temperaturen — 132° bei der Benzoesäure — ausgeführt worden sind. — Annähernd den gleichen Wert zeigt die Geraniumsäure für $E\Sigma_D$, wenn man die höchste der gefundenen Zahlen, + 0,52, in Rechnung zieht, doch fragt es sich, ob man sie vor den anderen bevorzugen darf.

Wenig verständlich ist vorläufig der bei der Suberenessigsäure (Nr. 6) gefundene Wert. Es ist hier $E\Sigma_D$ auf den bescheidenen Betrag von + 0,34 gesunken. Dieser niedrige Wert erscheint befremdend, da zu erwarten wäre, daß der Einfluß der seitlichen Störung durch das Vorhandensein einer semicyklischen Bindung ungefähr kompensiert werden würde.

Eine erneute genaue optische Untersuchung der beiden letzten Säuren und ihrer Ester erscheint angezeigt.

Säuren.

Siedep.	d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	Exaltation für M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	Σ_α	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	[1,015]	[1,4490]		+0,88			+1,02		
	0,999	1,4528		+0,64			+0,64		
	1,009	1,4582		+0,64			+0,64		
	[1,163]	[1,5492]		+0,82			+0,67		
153° (13″)	0,962	1,4814			+0,73			+0,44	
158°—159° (17″)	1,033	1,4920			+0,53			+0,35	

V. Ester.

Von den Estern der α,β-ungesättigten Säuren ist eine erheblich größere Anzahl optisch untersucht worden als von den freien Säuren, doch beziehen sich die meisten Bestimmungen auf verhältnismäßig kompliziert gebaute Körper, deren optisches Verhalten durch verschiedene Faktoren beeinflußt sein kann. Für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung hat daher dieses Material vorläufig geringeren Wert, und wir führen die betreffenden Verbindungen, die seinerzeit aus anderen Gründen untersucht worden sind, hier nur der Vollständigkeit halber mit auf.

Beobachtungen an Estern einfach konstituierter ungesättigter Säuren liegen nur in geringer Zahl vor, und von diesen sind wiederum manche von zweifelhaftem Wert oder gänzlich unbrauchbar, da sie an leicht polymerisierbaren Sub-

stanzen angestellt wurden, und der Zustand der untersuchten Präparate fraglich erscheint.

So fand beispielsweise Kahlbaum[1]) am Akrylsäuremethylester Molekularrefraktionen, die um etwa 0,3 hinter den theoretischen Werten zurückblieben, während der unpolymerisierte Ester zweifellos deutliche optische Exaltationen aufweisen wird.

Wir selbst haben uns von der Veränderlichkeit der niedrigsten Glieder dieser Gruppe bei Versuchen am Methakrylsäureäthylester überzeugt. Wir haben diese Substanz mehrfach nach den Angaben von Bischoff[2]) und von Blaise und Courtot[3]) durch Erhitzen von α-Bromisobuttersäureäthylester mit Diäthylanilin dargestellt, wobei die Temperatur des Ölbades auf 190°—195° gehalten wurde. Ein Strom von trocknem Wasserstoff oder Kohlendioxyd saugte den entstandenen Methakrylsäureester in eine Vorlage, die in einer Kältemischung stand. Das Reaktionsprodukt erstarrte fast gänzlich, hatte aber keinen scharfen Siedepunkt, sondern ging unter einem Druck von 756 mm zwischen 116° und 124° über. Auwers und Köbner[4]) geben 115°—120° als Siedepunkt an.

Die Fraktion von 118°—121° lieferte folgende Werte:

$d_4^{15,6} = 0{,}9409$. $n_\alpha = 1{,}41325$; $n_D = 1{,}41609$; $n_\beta = 1{,}42266$; $n_\gamma = 1{,}42838$ bei 15,6°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{10}O_2$	31,04	31,19	—	—	0,92
Gef.	30,26	30,44	30,87	31,22	0,96
	−0,78	−0,75	—	—	+0,04

Auch bei den anderen, in ähnlicher Weise hergestellten Präparaten blieb die Molekularrefraktion hinter dem theoretischen Werte zurück, während die Molekulardispersion ungefähr der Theorie entsprach. Wir müssen daher annehmen, daß alle von uns untersuchten Präparate bereits teilweise polymerisiert waren.

Ähnliche Erfahrungen machten wir beim Krotonsäureäthylester; doch neigt immerhin diese Verbindung etwas weniger zur Polymerisation, so daß es möglich ist, Präparate mit optischer Exaltation zu gewinnen.

[1]) Ber. **13**, 2348 (1880); **18**, 2108 (1885).
[2]) Ber. **31**, 3022 (1898).
[3]) Compt. rend. **140**, 370 (1904).
[4]) Ber. **24**, 1935 (1891).

1. Krotonsäureäthylester,

$$CH_3—CH=CH—C(=O)—OC_2H_5$$

Brühl[1]) hat diesen Körper dreimal untersucht. Zwei Präparate (I und II) waren durch Veresterung der Säure mittels Alkohol und Salzsäure dargestellt und von beigemengtem Chlorbuttersäureester durch fraktionierte Destillation getrennt worden. Das dritte (III) war durch Behandlung von krotonsaurem Natrium mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten.

I. Siedep.$_{748}$ = 137°—139°. d_4^{20} = 0,9188. n_α = 1,42143;
n_D = 1,42449; n_β = 1,43203; n_γ = 1,43835 bei 20°.

II. Siedep.$_{748}$ = 139,5°—141,5°. d_4^{20} = 0,9237. n_α = 1,42189;
n_D = 1,42495; n_β = 1,43240; n_γ = 1,43872 bei 20°.

III. Siedep.$_{748}$ = 138°. d_4^{20} = 0,9199. n_α = 1,42120;
n_D = 1,42421; n_β = 1,43175; n_γ = 1,43807 bei 20°.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{10}O_2$		31,04	31,19	—	—	0,92
Gef.	I.	31,52	31,72	32,21	32,62	1,10
	II.	31,38	31,58	32,07	32,47	1,09
	III.	31,47	31,66	32,16	32,57	1,10
Mittel		31,46	31,65	32,15	32,55	1,09
EM		+ 0,42	+ 0,46	—	—	+ 0,17 = 18%
$E\Sigma$		+ 0,37	+ 0,40	—	—	+ 0,14 = 18%

2. Krotonsäureamylester,

$$CH_3—CH=CH—C(=O)—OC_5H_{11}$$

Aus Krotonsäure, Amylalkohol und Schwefelsäure (Walden).[2])

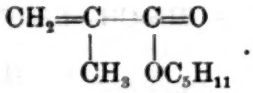
Siedep.$_{750}$ = 190°—192°. d_4^{20} = 0,8958. n_D^{20} = 1,4371.
M_D = 45,66 (*45,00*). EM_D = + 0,66. $E\Sigma_D$ = + 0,42.

---

[1]) Ann. Chem. **235**, 8 (1886); Ber. **14**, 2797 (1881); dies Journ. [2] **50**, 154 (1894).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 573 (1896).

3. Methakrylsäureamylester,

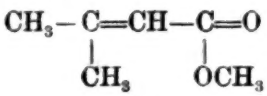


Aus α-Bromisobuttersäureamylester und Diäthylanilin durch fünfstündiges Kochen (Walden).[1])

Siedep.$_{20}$ = 75°. d_4^{20} = 0,8781. n_D^{20} = 1,4241.

M_D = 45,37 (*45,00*). EM_D = + 0,37. $E\Sigma_D$ = 0,24.

4. β,β-Dimethylakrylsäuremethylester,



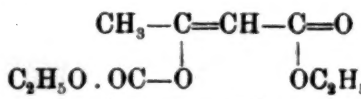
Zur Untersuchung kam ein Präparat, das, wie das entsprechende Trimethylderivat, von den Merling-Weldeschen Arbeiten[2]) herstammte und von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellt worden war.

Siedep. = 135°—138°. $d_4^{19,8}$ = 0,9337. n_α = 1,42901;

n_D = 1,43207; n_β = 1,43985; n_γ = 1,44663 bei 19,8°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{10}O_2$	31,04	31,19	—	—	0,92
Gef.	31,47	31,67	32,17	32,60	1,13
EM	+ 0,43	+ 0,48	—	—	+ 0,21 = 23 %
EΣ	+ 0,38	+ 0,42	—	—	+ 0,18 = 23 %

5. β-Oxycarbäthoxyl-α,β-krotonsäureäthylester,



Brühl[3]) hat folgende vier Präparate dieses Körpers untersucht:

I. Von Claisen aus Natriumacetessigester und Chlorkohlensäureester dargestellt. Vor der Untersuchung frisch destilliert.

II. Dasselbe Präparat nach der Untersuchung nochmals destilliert und zum zweitenmal geprüft.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 574 (1896).

[2]) Ann. Chem. **366**, 136 (1909).

[3]) Dies Journ. [2] **50**, 133, 142, 154 (1894).

III. Von A. Michael in der gleichen Weise dargestellt. Ohne weitere Behandlung untersucht.

IV. Ein gleiches Präparat, das mit Hilfe von Salpetersäure weiter gereinigt worden war.

I. Siedep.$_{13}$ = 136°. $d_4^{21,1}$ = 1,0918. n_α = 1,43953; n_D = 1,44241 bei 21,1°.

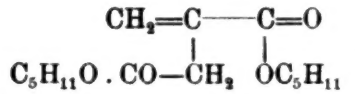
II. Siedep.$_{26}$ = 148°. $d_4^{23,9}$ = 1,0890. n_α = 1,43808; n_D = 1,44097; n_β = 1,44809; n_γ = 1,45414 bei 23,9°.

III. $d_4^{15,6}$ = 1,0970. n_α = 1,44160; n_D = 1,44446 bei 15,6°.

IV. $d_4^{15,6}$ = 1,0974. n_α = 1,44142; n_D = 1,44436 bei 15,6°.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}O_5$		48,18	48,55	—	—	1,29
Gef.	I.	48,74	49,02	—	—	—
	II.	48,72	49,00	49,69	50,27	1,55
	III.	48,71	48,98	—	—	—
	IV.	48,67	48,96	—	—	—
Mittel		48,71	48,99	49,69	50,27	1,55
EM		+ 0,53	+ 0,44	—	—	+ 0,26 = 20%
EΣ		+ 0,26	+ 0,22	—	—	+ 0,13 = 20%

6. Itaconsäurediamylester,

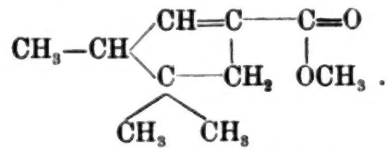


Aus Itaconsäure, l-Amylakohol und Schwefelsäure dargestellt (Walden).[1])

Siedep.$_{10}$ = 170°—172°. d_4^{20} = 0,9657. n_D^{20} = 1,4485.

M_D = 74,98 (*74,49*). EM_D = + 0,49. $E\Sigma_D$ = + 0,18.

7. Isolauronolsäuremethylester,



Die Säure wurde aus Sulfocamphylsäure durch Erhitzen oder Schmelzen mit Ätznatron dargestellt und dann durch Methyl- oder Äthylalkohol und Schwefelsäure verestert (Perkin jun.).[2])

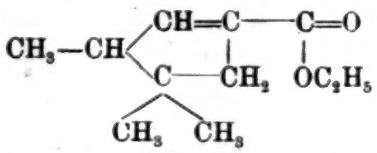
[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 382 (1890).

[2]) Soc. **73**, 833 (1898).

Siedep. = 204°—204,5°. $d_4^{17,3}$ = 0,97207. n_α = 1,46634; n_D = 1,46970; n_β = 1,47795; n_γ = 48517 bei 17,3°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	47,12	47,50	—	—	1,29
Gef.	47,92	48,22	48,95	49,58	1,66
EM	+ 0,80	+ 0,72	—	—	+ 0,37 = 29%
EΣ	+ 0,48	+ 0,43	—	—	+ 0,22 = 29%

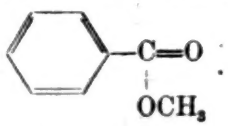
8. Isolauronolsäureäthylester,



Siedep. = 216°. $d_4^{17,2}$ = 0,95339. n_α = 1,46307; n_D = 1,46624; n_β = 1,47429; n_γ = 1,48127 bei 17,2°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{18}O_2$	51,69	52,11	—	—	1,41
Gef.	52,62	52,92	53,71	54,38	1,76
EM	+ 0,93	+ 0,81	—	—	+ 0,35 = 25%
EΣ	+ 0,51	+ 0,44	—	—	+ 0,19 = 25%

9. Benzoesäuremethylester,



Diese und die folgende Verbindung sind von Brühl[1]) (I) und von uns (II) untersucht worden. Von unseren Präparaten war der Äthylester völlig halogenfrei, der Methylester enthielt eine Spur Chlor.

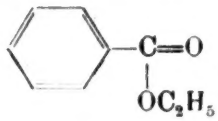
I. M_α = 37,55 (*37,24*). EM_α = + 0,31. $E\Sigma$ = + 0,23.
$M_\gamma - M_\alpha$ = 1,78 (*1,39*). $EM_\gamma - M_\alpha$ = + 0,34 = 24%.
$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ = + 0,25 = 24%.

II. Siedep.$_{13}$ = 83,5°. $d_4^{16,5}$ = 1,0905. n_α = 1,51263; n_D = 1,51800; n_β = 1,52580; n_γ = 1,54141 bei 16,5°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_8O_2Cl_3$	37,24	37,51	—	—	1,39
Gef.	37,49	37,82	38,30	39,24	1,75
EM	+ 0,25	+ 0,31	—	—	+ 0,36 = 26%
EΣ	+ 0,18	+ 0,23	—	—	+ 0,26 = 26%

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 162, 181 (1891); Ann. Chem. 235, 62 (1886).

10. Benzoesäureäthylester,

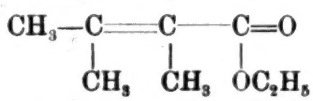


I. M_α = 42,20 (*41,81*). EM_α = + 0,39. $E\Sigma_\alpha$ = + 0,26.
$M_\gamma - M_\alpha$ = 1,87 (*1,50*). $EM_\gamma - M_\alpha$ = + 0,37 = 25%.
$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ = + 0,25 = 25%.

II. Siedep.$_{18}$ = 94,3°. $d_4^{17,3}$ = 1,0496. n_α = 1,50179;
n_D = 1,50682; n_β = 1,51839; n_γ = 1,52854 bei 17,3°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O_2$	41,81	42,11	—	—	1,50
Gef.	42,18	42,54	43,35	44,06	1,88
EM	+ 0,37	+ 0,43	—	—	+ 0,38 = 25%
EΣ	+ 0,25	+ 0,29	—	—	+ 0,25 = 25%

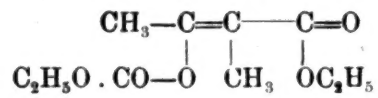
11. Trimethylakrylsäureäthylester,



Siedep.$_{750}$ = 153°—157°. $d_4^{19,3}$ = 0,9072. n_α = 1,42680;
n_D = 1,42987; n_β = 1,43718; n_γ = 1,44360 bei 19,3°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O_2$	40,18	40,40	—	—	1,14
Gef.	40,17	40,43	41,02	41,55	1,38
EM	− 0,01	+ 0,03	—	—	+ 0,24 = 21%
EΣ	− 0,01	+ 0,02	—	—	+ 0.17 = 21%

12. α-Methyl-β-oxycarbäthoxyl-α,β-krotonsäureäthylester,



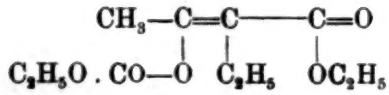
Michaelsches Präparat aus Natrium-methylacetessigester und Chlorkohlensäureester; von Brühl[1]) untersucht.

Siedep.$_{20}$ = 137°. $d_4^{17,6}$ = 1,0799. $n_\alpha^{17,6}$ = 1,43829;
$n_D^{17,6}$ = 1,44091; $n_\gamma^{17,6}$ = 1,45308.

	M_α	M_D	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}O_5$	52,75	53,15	—	1,40
Gef.	52,54	52,81	54.07	1,53
EM	− 0,21	− 0,34	—	+ 0,13 = 9%
EΣ	− 0,10	− 0,16	—	+ 0,06 = 9%

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 135, 142, 154 (1894).

13. α-Äthyl-β-oxycarbäthoxyl-α,β-krotonsäure-äthylester,

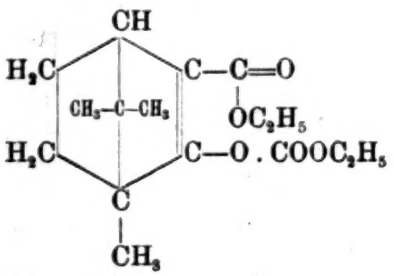


Analoges Präparat wie das vorige; untersucht von Brühl (a. a. O.).

Siedep.$_{20}$ = 146°. d_4^{18} = 1,0579. n_α = 1,44127; n_D = 1,44396; n_γ = 1,45621 bei 18°.

	M_α	M_D	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{18}O_5$	57,33	57,75	—	1,51
Gef.	57,44	57,75	59,12	1,68
EM	+ 0,11	± 0,00	—	+ 0,17 = 11%
EΣ	+ 0,05	± 0,00	—	+ 0,07 = 11%

14. Camphocarbonsäurekohlensäureäthylester,



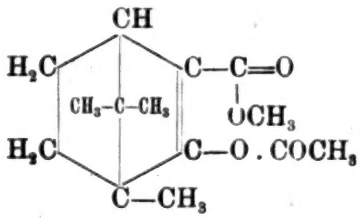
Dieser Ester wurde ebenso wie die drei folgenden von Brühl[1]) durch Einwirkung der entsprechenden Säurechloride auf Natriumcamphocarbonsäureester erhalten.

Siedep.$_{20}$ = 179,5°—181,5°. d_4^{20} = 1,0759. $d_4^{19,4}$ = 1,0765. n_α = 1,47147; n_D = 1,47417; n_β = 1,48140; n_γ = 1,48729 bei 19,4°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{24}O_5$	75,77	76,57	—	—	1,93
Gef.	76,92	77,30	78,36	79,12	2,20
EM	+ 1,15	+ 0,73	—	—	+ 0,27 = 14%
EΣ	+ 0,39	+ 0,24	—	—	+ 0,09 = 14%

[1]) Ber. 24, 3709 (1891).

15. Acetylcamphocarbonsäuremethylester[1]),



Siedep.$_{12}$ = 142°. $d_4^{19,8}$ = 1,0823. n_α = 1,48128; n_D = 1,48439; n_β = 1,49202; n_γ = 1,49847 bei 19,8°.

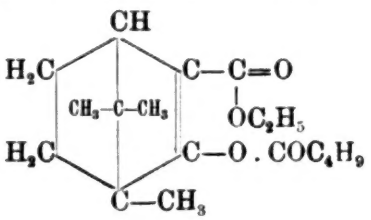
	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{20}O_4$	64,97	65,68	—	—	1,69
Gef.	66,30	66,66	67,61	68,30	2,00
EM	+ 1,33	+ 0,98	—	—	+ 0,31 = 18%
EΣ	+ 0,53	+ 0,39	—	—	+ 0,12 = 18%

16. Acetylcamphocarbonsäureamylester[2]),

Siedep.$_{10,5}$ = 170°—171°. $d_4^{20,5}$ = 1,0223. n_α = 1,47426; n_D = 1,47717; n_β = 1,48438; n_γ = 1,49049 bei 20,5°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{18}H_{28}O_4$	83,26	84,09	—	—	2,14
Gef.	84,71	85,16	86,34	87,18	2,47
EM	+ 1,45	+ 1,07	—	—	+ 0,33 = 15%
EΣ	+ 0,47	+ 0,35	—	—	+ 0,11 = 15%

17. Isovalerylcamphocarbonsäureäthylester[3]).

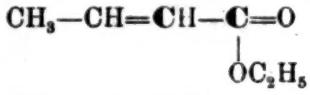
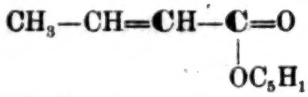
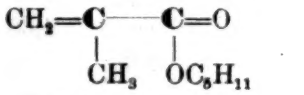
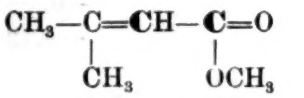
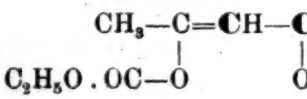
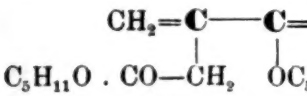
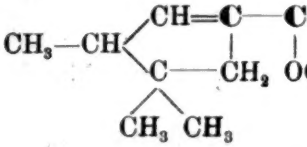
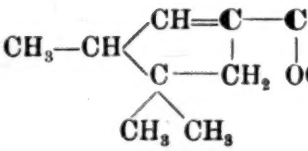
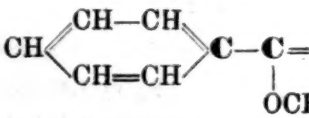
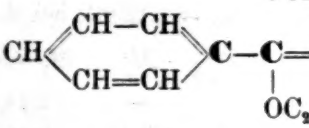
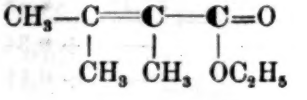
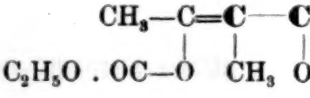


Siedep.$_{13}$ = 174°—176°. $d_4^{22,7}$ = 1,0219. n_α = 1,47366; n_D = 1,47644; n_β = 1,48390; n_γ = 1,48995 bei 22,7°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{18}H_{28}O_4$	83,26	84,09	—	—	2,14
Gef.	84,65	85,11	86,30	87,13	2,48
EM	+ 1,39	+ 1,02	—	—	+ 0,34 = 16%
EΣ	+ 0,45	+ 0,33	—	—	+ 0,11 = 16%

[1]) Ber. **35**, 4034 (1902).
[2]) Ber. **35**, 4036 (1902).
[3]) Ber. **35**, 4037 (1902).

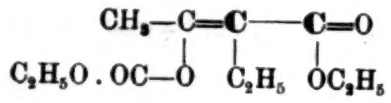
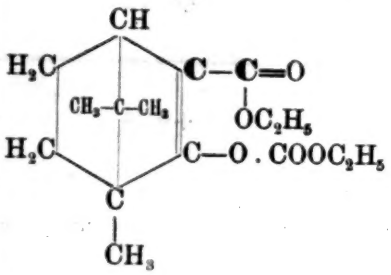
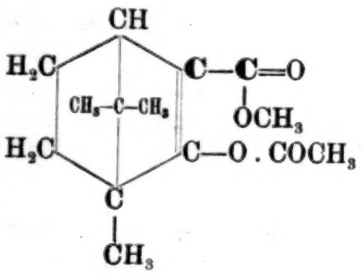
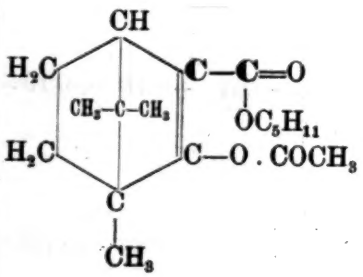
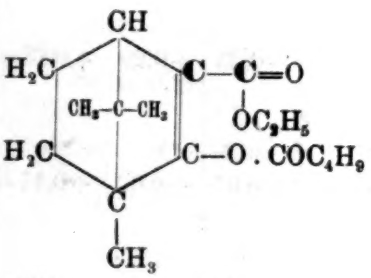
Tabelle V.

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedep.
1		$C_6H_{10}O_2$	114,1	138° (748″)
2		$C_9H_{16}O_2$	156,1	190°—192° (750″)
3		$C_9H_{16}O_2$	156,1	75° (20″)
4		$C_6H_{10}O_2$	114,1	135°—138°
5		$C_9H_{14}O_5$	202,1	148° (26″)
6		$C_{15}H_{26}O_4$	270,2	170°—172° (10″)
7		$C_{10}H_{16}O_2$	168,1	204°—204,5°
8		$C_{11}H_{18}O_2$	182,1	216°
9		$C_8H_8O_2$	136,1	83,5° (13″)
10		$C_9H_{10}O_2$	150,1	94,3° (13″)
11		$C_8H_{14}O_2$	142,1	153°—157° (750″)
12		$C_{10}H_{16}O_5$	216,1	137° (20″)

Ester.

d_4^{20}	n_a^{20}	n_D^{20}	Exaltation für M_a	M_D	$M_\gamma - M_a$	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
0,919	1,4213	1,2446	+0,42	+0,46	+0,17	+0,37	+0,40	0,14 = 18 %
0,896		1,4371		+0,66			+0,42	
0,878		1,4241		+0,37			+0,24	
0,934	1,4290	1,4320	+0,43	+0,48	+0,21	+0,38	+0,42	+0,18 = 23 %
1,093	1,4396	1,4435	+0,53	+0,44	+0,26	+ 0,26	+0,22	+0,13 = 20 %
0,966		1,4485		+0,49			+0,18	
0,970	1,4651	1,4685	+0,80	+0,72	+0,37	+0,48	+0,43	+0,22 = 29 %
0,953	1,4618	1,4650	+0,93	+0,81	+0,35	+0,51	+0,44	+0,19 = 25 %
1,088	1,5111	1,5164	+0,28	+0,31	+0,35	+0,21	+0,23	+0,26 = 25 %
1,047	1,5006	1,5056	+0,38	+0,43	+0,38	+0,25	+0,29	+0,25 = 25 %
0,907	1,4265	1,4296	−0,01	+0,03	+0,24	−0,01	+0,02	+0,17 = 21 %
1,078	1,4372	1,4398	−0,21	−0,34	+0,13	−0,10	−0,16	+0,06 = 9 %

Tabelle V.

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol. Gew.	Siedep.	d_4^{20}
13		$C_{11}H_{18}O_5$	230,1	146° (20″)	1,056
14		$C_{16}H_{24}O_5$	296,2	179,5°–181,5° (20″)	1,076
15		$C_{14}H_{20}O_4$	252,2	142° (12″)	1,082
16		$C_{18}H_{28}O_4$	308,2	170°—171° (10″)	1,023
17		$C_{18}H_{28}O_4$	308,2	174°—176° (13″)	1,024

Ester (Fortsetzung).

d_4^{20}	n_a^{20}	n_D^{20}	Exaltation für M_a	M_D	$M_\gamma - M_a$	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
1,056	1,4404	1,4431	+0,11	±0,00	+0,17	+0,05	±0,00	+0,07 = 11 %
1,076	1,4712	1,4739	+1,15	+0,73	+0,27	+ 0,39	+0,24	+0,09 = 14 %
1,082	1,4812	1,4843	+1,33	+0,98	+0,31	+0,53	+0,39	+0,12 = 18 %
1,023	1,4745	1,4774	+1,45	+1,07	+0,33	+0,47	+0,35	+0,11 = 15 %
1,024	1,4749	1,4777	+1,39	+1,02	+0,34	+0,45	+0,33	+0,11 = 16 %

Es ist schwer, aus dem bis jetzt über die Ester vorliegenden Material schon bestimmte Schlüsse zu ziehen.

Von Estern, die außer dem Oxalkyl keinen weiteren störenden Substituenten in dem konjugierten System enthalten, sind nur zwei, die beiden Ester der Krotonsäure (Nr. 1 u. 2), vorhanden, deren optische Untersuchung vielleicht ein zutreffendes Resultat ergeben hat. Aber auch bei diesen beiden Substanzen muß es fraglich erscheinen, ob sie bei der Untersuchung in völlig unpolymerisiertem Zustand vorgelegen haben, ob also nicht vielleicht die wahren Werte der Refraktion und Dispersion höher liegen.

An sich erscheint ein Wert von +0,4—0,5 für Σ_α und Σ_D, wie er gefunden worden ist, für diese Verbindungen nicht unwahrscheinlich; dagegen fällt die verhältnismäßig recht geringe Exaltation der Dispersion beim Krotonsäureäthylester auf, denn eine große Zahl von Estern mit stärker gestörten Konjugationen weist eine ähnliche oder noch stärkere Erhöhung des Zerstreuungsvermögens auf. Die Ester der homologen Akrylsäuren müssen daher optisch noch gründlich untersucht werden.

Daß der Methakrylsäureamylester (Nr. 3) im Gegensatz zu dem isomeren Crotonsäureamylester ein völlig normales Brechungsvermögen besitzen soll, erscheint gleichfalls etwas zweifelhaft; hier könnte Polymerisation im Spiel sein.

Die unter Nr. 4—10 verzeichneten Substanzen bieten im Ganzen wenig Charakteristisches, wenigstens soweit es sich um die Refraktion handelt, denn die gefundenen Werte für Σ_α und Σ_D überschreiten meist die theoretischen Werte nur wenig, und vielfach kann man überhaupt nicht mehr von einer Exaltation, d. h. einer abnormen Erhöhung, sprechen. Im einzelnen weisen die Zahlen manche Widersprüche auf, doch lohnt es nicht, hierauf näher einzugehen, da die Unterschiede zwischen den Exaltationen der einzelnen Substanzen zum großen Teil innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen liegen, so daß es fraglich ist, wieweit diese Unterschiede in Wirklichkeit bestehen. Es genügt, festzustellen, daß durch den Zutritt einer zweiten zentralen Seitenkette oder eines umfangreichen seitlichen Substituenten die an sich schon schwache Exaltation des Brechungsvermögens dieser Ester noch weiter herabgedrückt oder praktisch zum Verschwinden gebracht wird.

Auffällig ist, daß nach den vorliegenden Angaben für die Ester der Isolauronolsäure (Nr. 7 u. 8) diese Bemerkung nicht

zutrifft, denn ihre spezifische Refraktion soll ebenso stark erhöht sein, wie die der Crotonsäureester. Man wird wohl annehmen dürfen, daß entweder die Exaltation der Crotonsäureester in Wirklichkeit höher ist (vgl. oben), oder daß die Bestimmungen bei den Isolauronolsäureestern aus irgendeinem Grunde zu hoch ausgefallen sind. In dieser Beziehung ist z. B. zu bemerken, daß die Dichten dieser Verbindungen von Blanc[1]) nicht unwesentlich höher gefunden worden sind, als von Perkin sen.[2]) bei den von ihm untersuchten Präparaten.

Die Dispersion ist bei all' diesen Verbindungen verhältnismäßig kräftig erhöht, denn die Exaltation beträgt im Mittel 25 % und schwankt im einzelnen nur wenig.

Die folgenden drei acyklischen Körper mit dreifach gestörter Konjugation (Nr. 11—13) sind deshalb interessant, weil bei ihnen die beobachtete molekulare und spezifische Refraktion mit der theoretischen annähernd zusammenfällt, diese Häufung von Störungen also die Anomalie des Brechungsvermögens vollkommen aufgehoben hat. Bei zwei von diesen Körpern ist — ein seltener Fall — auch die Dispersion normal, während der Trimethylakrylsäureäthylester (Nr. 11) eine nicht unbeträchtliche Exaltation aufweist. Auch hier bleibt nachzuprüfen, ob sich dies in Wirklichkeit so verhält.

Recht merkwürdig sind endlich die Werte, die bei der Untersuchung verschiedener Camphocarbonsäurederivate (Nr. 14—17) erhalten worden sind, denn die Werte für $E\Sigma_\alpha$ sind größer, die für $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ kleiner, als man hätte erwarten sollen. Da es sich hier um recht komplizierte Körper handelt, wird man einstweilen diese Zahlen auf sich beruhen lassen müssen.

Bei den geschilderten Verhältnissen lassen sich bestimmte Normalwerte noch nicht ableiten. Annähernd wird jedoch zutreffen, daß bei den Estern der α,β-ungesättigten Stammsäuren die Exaltation für Σ_α wenigstens etwa $+0{,}4$, und die für Σ_D wenigstens etwa $+0{,}5$ betragen wird, wenn die Substanzen frei von Polymerisationsprodukten sind. Möglicherweise liegen die Werte jedoch etwas höher. Die Erhöhung der Dispersion wird mindestens 20 % betragen und vermutlich noch stärker sein.

Weitere Störungen heben die Anomalie des Brechungsvermögens ganz oder annähernd auf, so daß man für $E\Sigma_\alpha$ und $E\Sigma_D$ als Normalwert im Mittel etwa $+0{,}25$ setzen kann. Die

[1]) Ann. Chim. [7] 18, 181 (1899). [2]) Soc. 73, 833 (1898).

Exaltation des Zerstreuungsvermögens scheint dagegen nicht wesentlich geändert zu werden.

Ergebnisse.

Die wesentlichen Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung lassen sich kurz etwa folgendermaßen zusammenfassen:

1. Innerhalb des bisher von uns durchforschten Gebietes der organischen Verbindungen treten optische Exaltationen nur dann auf, wenn eine Konjugation, eine semicyklische Doppelbindung oder ein Kohlenstoffdreiring im Molekül vorhanden ist. Sichere Ausnahmen von dieser Regel sind bisher nicht bekannt.

2. Die von Brühl festgestellte exaltierende Wirkung der konjugierten Systeme ·CH:CH·CH:CH· und ·CH:CH·CH:O wird ganz allgemein durch „Störungen", d. h. durch Seitenketten, die in das System eintreten, abgeschwächt, wobei der Betrag der Verminderung von Stellung, Art und Zahl der störenden Substituenten abhängt. Mehrfache Störungen können die anomalisierende Wirkung der Konjugationen gänzlich aufheben, so daß derartige Körper trotz ihrer konjugierten Doppelbindungen optisch normal sind.

3. Die bisherigen Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß innerhalb jeder zu einem bestimmten Typus gehörenden Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen die Exaltationen der spezifischen Refraktion und Dispersion konstant sind, oder doch nur in verhältnismäßig engen Grenzen schwanken. Sollte die weitere Forschung diese Vermutung bestätigen, so würden diese „Normalwerte" der spezifischen Exaltationen die Anwendbarkeit der Spektrochemie für die Lösung von Konstitutionsfragen wesentlich erhöhen.

Wir haben bereits in dieser Arbeit versucht, solche Normalwerte zu geben. Manche von ihnen dürfen bereits als ziemlich zuverlässig angesehen werden, andere sind noch recht unsicher, weil entweder nur wenige Bestimmungen zu ihrer Ableitung benutzt werden konnten, oder weil die vorhandenen Beobachtungen zweifelhaft oder einander widersprechend waren. Wieder in anderen Fällen ist es überhaupt noch nicht möglich, bestimmte Werte auch nur als wahrscheinlich zu bezeichnen.

Einen Überblick über den augenblicklichen Stand der Dinge soll der folgende Versuch einer Tabelle von Normalwerten der spezifischeu Exaltationen geben; Werte von größerer Unsicherheit sind durch *kursiven* Druck gekennzeichnet.

	Konjugation	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Acyklische Kohlenwasserstoffe	ungestört	*1,6*	1,8	50 %
	einfach gestört	*0,7*	1,1 [1])	—
	mehrfach gestört	—	—	—
Styrole	einfach gestört	0,85	1,0	45 %
	zweifach gestört	0,45	0,55	30 %
	dreifach gestört	0,3	0,35	20 %
Aldehyde	ungestört	*1,5*	*1,7*	*50 %*
	einfach gestört	—	—	—
	mehrfach gestört	—	—	—
Ketone	einfach gestört	0,8	0,8	40 %
	zweifach gestört	0,4	0,4	25 %
Säuren	einfach gestört	*1,0*	—	—
	mehrfach gestört	*0,65*	—	—
Ester	einfach gestört	*0,4*	*0,4*	—
	zweifach gestört	*0,25*	*0,25*	*25 %*

[1]) Wir haben diesen Wert statt des aus älteren Beobachtungen anfangs (vgl. S. 81) von uns abgeleiteten Wertes 0,8 eingesetzt auf Grund einer soeben erschienenen Arbeit von Abelmann (Ber. 43, 1574 [1910]), die unter Leitung von Grignard ausgeführt wurde. Abelmann erhielt, ausgehend vom Tiglinaldehyd eine Reihe homologer Diene, die sämtlich eine gestörte Konjugation enthalten. Berechnet man seine Beobachtungen über die Refraktion dieser Verbindungen nach dem in unserer Arbeit eingehaltenen Schema, so erhält man für die Exaltationen folgendes Bild:

Nr.	Formel	EM_D	$E\Sigma_D$
1	$CH_3-CH=C(CH_3)-CH=CH_2$	+ 0,83	+ 1,01
2	$CH_3-CH=C(CH_3)-CH=CH-CH_3$	+ 1,08	+ 1,12
3	$CH_3-CH=C(CH_3)-CH=CH-CH_2-CH_3$	+ 1,55	+ 1,41
4	$CH_3-CH=C(CH_3)-CH=C(CH_3)-CH_3$	+ 0,95	+ 0,86
5	$CH_3-CH=C(CH_3)-CH=CH-CH(CH_3)-CH_3$	+ 1,38	+ 1,11
6	$CH_3-CH=C(CH_3)-CH=CH-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$	+ 1,54	+ 1,11

Bei der dritten Substanz ist die Bestimmung anscheinend etwas zu hoch ausgefallen, während der niedrigere Wert für $E\Sigma_D$ bei dem Körper Nr. 4 seine Erklärung darin findet, daß in diesem Falle zu der zentralen Störung noch eine seitliche hinzugetreten ist. Für die übrigen vier Verbindungen ist der Wert der spezifischen Exaltation so gut wie konstant.

Von den Störungen sind in vorstehender Tabelle nur die zentralen berücksichtigt. Die Wirkung seitlicher Störungen steht noch nicht genügend fest. Bei den acyklischen Kohlenwasserstoffen und den Styrolen scheint eine seitliche Störung die Exaltation in ähnlicher Weise zu vermindern wie eine zentrale, während sie bei den Ketonen fast ohne Einfluß zu sein scheint. In den übrigen Körpergruppen fehlt es noch an Material.

Wenn auch viele der in die Tabelle aufgenommenen Werte noch mehr oder weniger unsicher, ja zum Teil recht unsicher sind, so stehen sie doch im allgemeinen in einem Verhältnis zueinander, das den Eindruck der Richtigkeit macht, und dies erhöht umgekehrt wieder das Zutrauen zu jenen Zahlen.

Beispielsweise kann man das Styrol und seine Homologen mit unverzweigter Seitenkette spektrochemisch den einfach gestörten Dienen zurechnen. Dem entspricht die Tatsache, daß die Exaltation ihres Brechungsvermögens ungefähr ebenso groß ist wie sie bei den acyklischen einfach gestörten Dienen in neuester Zeit gefunden worden ist.

Ferner stehen die Ketone zu den Aldehyden in demselben Verhältnis wie ein Kohlenwasserstoff mit einfach zentral gestörter Konjugation zu einem solchen, dessen konjugiertes System ungestört ist. Entsprechend findet man, daß in beiden Fällen die Exaltationen der Refraktion etwa im Verhältnis 1 : 2 stehen.

Die einfachsten Styrole entsprechen in ihrer Konstitution, was die Störungen der Konjugation betrifft, den Ketonen ohne Seitenketten. In der Tat sind die spektrochemischen Konstanten in beiden Körpergruppen nahezu gleich; auch bewirkt in beiden Gruppen der Zutritt einer weiteren Störung ungefähr die gleiche Verminderung der Exaltationen.

So läßt die Tabelle auch in ihrem jetzigen unvollkommenen und unsicheren Zustande doch bereits erkennen, daß es sich hier um gesetzmäßige Beziehungen allgemeiner Natur handelt, die in den Zahlen der Tabelle wenigstens einen annähernd der Wirklichkeit entsprechenden Ausdruck finden.

Wir erblicken daher in dem Nachweis dieser Zahlenverhältnisse den Hauptwert unserer Untersuchungen, da erst diese Weiterentwicklung der Brühlschen Ideen uns in den

Stand setzt, mit Sicherheit zu beurteilen, was in jedem einzelnen Falle die Spektrochemie zur Lösung eines Problems der Strukturchemie leisten kann: in welchen Fragen sie unbedingt zu entscheiden vermag; in welchen sie sich mit der Beibringung eines Wahrscheinlichkeitsarguments bescheiden muß; und in welchen sie endlich, wenigstens zurzeit, versagt.

Man braucht z. B. nur einen Blick auf die Tabelle zu werfen, um zu verstehen, daß ein acyklischer Kohlenwasserstoff mit ungestörter Konjugation durch seine spektrochemischen Konstanten so scharf charakterisiert ist, daß er an ihnen unbedingt erkannt werden kann. Ebenso wird man stets ein Styrol mit einfach gestörter Konjugation spektrochemisch sicher unterscheiden können von einem Styrol mit zweifach gestörtem konjugierten System, und erst recht von einem Kohlenwasserstoff, in dessen Molekül überhaupt keine konjugierten Doppelbindungen vorkommen.

Ähnlich steht es bei den Ketonen, und es ist keine Frage, daß die weitere Erforschung der Aldehyde auch für diese Körperklasse dasselbe ergeben wird.

Dagegen wird beispielsweise bei Estern auf spektrochemischem Wege allein in der Regel keine Entscheidung darüber möglich sein, ob eine Substanz mit doppelt gestörter Konjugation vorliegt oder eine Verbindung mit isolierten Doppelbindungen.

Am wenigsten klar liegen leider die Verhältnisse bis jetzt auf dem Gebiet, auf dem eine erweiterte Verwertung der Spektrochemie für die Konstitutionsermittelung am meisten zu wünschen ist, nämlich bei den Terpenen und sonstigen hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen. An der Regel, daß eine Verbindung ohne Konjugation, ohne semicyklische Doppelbindung und ohne Dreiring optisch völlig normal sein muß, wird man allerdings auch hier unbedingt festzuhalten haben. Eine auch nur schwache optische Exaltation wird also, wenn sie zuverlässig festgestellt ist, in jedem Fall auf eine dieser drei Möglichkeiten hindeuten. Mit Sicherheit ist ferner anzunehmen, daß sämtliche cyklischen Diene, die eine ungestörte oder nur seitlich gestörte Konjugation enthalten, starke optische Anomalien aufweisen werden, da bei den hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen mit zweifach seitlich gestörter Konjugation recht beträchtliche

Von den Störungen sind in vorstehender Tabelle nur die zentralen berücksichtigt. Die Wirkung seitlicher Störungen steht noch nicht genügend fest. Bei den acyklischen Kohlenwasserstoffen und den Styrolen scheint eine seitliche Störung die Exaltation in ähnlicher Weise zu vermindern wie eine zentrale, während sie bei den Ketonen fast ohne Einfluß zu sein scheint. In den übrigen Körpergruppen fehlt es noch an Material.

Wenn auch viele der in die Tabelle aufgenommenen Werte noch mehr oder weniger unsicher, ja zum Teil recht unsicher sind, so stehen sie doch im allgemeinen in einem Verhältnis zueinander, das den Eindruck der Richtigkeit macht, und dies erhöht umgekehrt wieder das Zutrauen zu jenen Zahlen.

Beispielsweise kann man das Styrol und seine Homologen mit unverzweigter Seitenkette spektrochemisch den einfach gestörten Dienen zurechnen. Dem entspricht die Tatsache, daß die Exaltation ihres Brechungsvermögens ungefähr ebenso groß ist wie sie bei den acyklischen einfach gestörten Dienen in neuester Zeit gefunden worden ist.

Ferner stehen die Ketone zu den Aldehyden in demselben Verhältnis wie ein Kohlenwasserstoff mit einfach zentral gestörter Konjugation zu einem solchen, dessen konjugiertes System ungestört ist. Entsprechend findet man, daß in beiden Fällen die Exaltationen der Refraktion etwa im Verhältnis 1 : 2 stehen.

Die einfachsten Styrole entsprechen in ihrer Konstitution, was die Störungen der Konjugation betrifft, den Ketonen ohne Seitenketten. In der Tat sind die spektrochemischen Konstanten in beiden Körpergruppen nahezu gleich; auch bewirkt in beiden Gruppen der Zutritt einer weiteren Störung ungefähr die gleiche Verminderung der Exaltationen.

So läßt die Tabelle auch in ihrem jetzigen unvollkommenen und unsicheren Zustande doch bereits erkennen, daß es sich hier um gesetzmäßige Beziehungen allgemeiner Natur handelt, die in den Zahlen der Tabelle wenigstens einen annähernd der Wirklichkeit entsprechenden Ausdruck finden.

Wir erblicken daher in dem Nachweis dieser Zahlenverhältnisse den Hauptwert unserer Untersuchungen, da erst diese Weiterentwicklung der Brühlschen Ideen uns in den

Stand setzt, mit Sicherheit zu beurteilen, was in jedem einzelnen Falle die Spektrochemie zur Lösung eines Problems der Strukturchemie leisten kann: in welchen Fragen sie unbedingt zu entscheiden vermag; in welchen sie sich mit der Beibringung eines Wahrscheinlichkeitsarguments bescheiden muß; und in welchen sie endlich, wenigstens zurzeit, versagt.

Man braucht z. B. nur einen Blick auf die Tabelle zu werfen, um zu verstehen, daß ein acyklischer Kohlenwasserstoff mit ungestörter Konjugation durch seine spektrochemischen Konstanten so scharf charakterisiert ist, daß er an ihnen unbedingt erkannt werden kann. Ebenso wird man stets ein Styrol mit einfach gestörter Konjugation spektrochemisch sicher unterscheiden können von einem Styrol mit zweifach gestörtem konjugierten System, und erst recht von einem Kohlenwasserstoff, in dessen Molekül überhaupt keine konjugierten Doppelbindungen vorkommen.

Ähnlich steht es bei den Ketonen, und es ist keine Frage, daß die weitere Erforschung der Aldehyde auch für diese Körperklasse dasselbe ergeben wird.

Dagegen wird beispielsweise bei Estern auf spektrochemischem Wege allein in der Regel keine Entscheidung darüber möglich sein, ob eine Substanz mit doppelt gestörter Konjugation vorliegt oder eine Verbindung mit isolierten Doppelbindungen.

Am wenigsten klar liegen leider die Verhältnisse bis jetzt auf dem Gebiet, auf dem eine erweiterte Verwertung der Spektrochemie für die Konstitutionsermittelung am meisten zu wünschen ist, nämlich bei den Terpenen und sonstigen hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen. An der Regel, daß eine Verbindung ohne Konjugation, ohne semicyklische Doppelbindung und ohne Dreiring optisch völlig normal sein muß, wird man allerdings auch hier unbedingt festzuhalten haben. Eine auch nur schwache optische Exaltation wird also, wenn sie zuverlässig festgestellt ist, in jedem Fall auf eine dieser drei Möglichkeiten hindeuten. Mit Sicherheit ist ferner anzunehmen, daß sämtliche cyklischen Diene, die eine ungestörte oder nur seitlich gestörte Konjugation enthalten, starke optische Anomalien aufweisen werden, da bei den hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen mit zweifach seitlich gestörter Konjugation recht beträchtliche

Exaltationen festgestellt worden sind. Wenig paßt jedoch in das Gesamtbild die Tatsache hinein, daß nach den bisherigen Beobachtungen eine einzige zentrale Störung die optische Anomalie der cyklischen Diene auf einen sehr geringen Betrag herabdrücken soll. Dadurch wird vorläufig die spektrochemische Unterscheidung solcher Verbindungen von Substanzen, die eine semicyklische Doppelbindung enthalten, verhindert. Da auch der optische Effekt einer Konjugation von cyklischer und semicyklischer Doppelbindung und der Einfluß von Störungen auf ein solches System noch nicht bekannt sind, ist hier noch viel aufklärende Arbeit erforderlich.

Im allgemeinen wird sich die weitere spektrochemische Forschung auf dem hier behandelten Gebiet u. E. in erster Linie damit zu beschäftigen haben, die Lücken in dem oben aufgestellten System auszufüllen und die unsicheren Werte nachzuprüfen, damit eine möglichst sichere Grundlage für die praktische Verwendung der Spektrochemie, zugleich aber auch für weitergehende theoretische Spekulationen geschaffen wird. Dazu gehört auch die systematische Erforschung der Verbindungen mit gehäuften Konjugationen. Einen Teil des Materials haben wir bereits gesammelt, doch sind noch weitere Versuche erforderlich.

Erst wenn diese Arbeiten zu einem gewissen Abschluß gekommen sind, wird man die interessante Frage beantworten können, ob den verschiedenen konjugierten Systemen und ebenso den verschiedenen störenden Substituenten unter allen Umständen ein bestimmter optischer Effekt zukommt, ob also in jedem Fall eine bestimmte Atomgruppierung in Molekülen von beliebigem chemischen Charakter stets die gleichen oder ungefähr gleichen Exaltationen hervorruft. Von der Beantwortung dieser Frage wird es dann abhängen, ob man neben den Atomrefraktionen usw. bestimmte optische Inkremente positiver und negativer Natur für die verschiedenen Konjugationen und Störungen einführen soll, oder ob man, wie wir versucht haben, Normalwerte der Exaltationen für die verschiedenen Kombinationen innerhalb der einzelnen Körpergruppen feststellen soll. Vorläufig ist das zweite Verfahren allein anwendbar, und wir möchten glauben, daß es auch noch für längere Zeit den Vorzug verdienen wird.

Über eine Reaktion zwischen organischen Magnesiumverbindungen und Dibromanthracentetrabromid;

von

W. Naumoff.

Es sollte versucht werden, ob alle vier Atome Brom des Dibromanthracentetrabromids, $C_{14}H_8Br_2 . Br_4$[1]) (das von Graebe und Liebermann durch Bromierung des 9,10-Dibromanthracens[2]) dargestellt wurde), die sich in γ-Stellung befinden, bei der Einwirkung von organischen Magnesiumverbindungen durch Benzolkerne ersetzbar sind. Die Reaktion erfolgt aber in ganz anderem Sinne: Wenn man eine ätherische Lösung von zwei Molekülen Phenylmagnesiumbromid zu einer ätherischen Suspension von 1 Mol. Dibromanthracentetrabromid unter ständigem Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbade zutropfen läßt, so erfolgt eine lebhafte Reaktion, und ein gelber, kristallinischer Niederschlag scheidet sich aus. Nach dem Zufügen des ganzen Phenylmagnesiumbromids erwärmt und rührt man das Gemisch noch 20—30 Minuten lang. Nach Beendigung der Reaktion zersetzt man das überschüssige Phenylmagnesiumbromid, das nicht in Reaktion getreten ist, durch Wasser (wobei die Hauptmasse unverändert bleibt), destilliert den Äther ab und unterwirft das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation.

In dem Kolben hinterbleibt eine reine, gelbe Substanz, welche nach dem Umkristallisieren aus Toluol bei 220°—221° schmilzt. Die Bestimmung des Molekulargewichts dieser Substanz geschah durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung:

0,1074 g Substanz in 16,53 g Benzol: $\Delta = 0{,}098$.
Molekulargewicht 332.

Diese Zahl (sowie der Schmelzpunkt) paßt am besten zum Molekulargewichte des 9,10 Dibromanthracens, $C_{14}H_8Br_2$: 336.

Die Analysen gaben folgende Zahlen.
0,1192 g Substanz gaben 0,2201 g CO_2 und 0,0215 g H_2O.
0,1225 g Substanz gaben 0,1389 g AgBr.

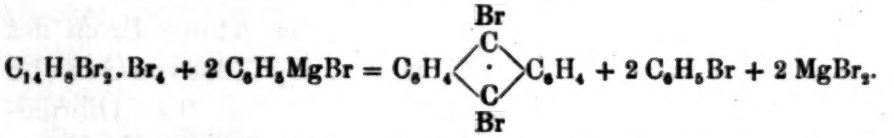
---

[1]) Ann. Chem. Suppl. 7, 277—278. [2]) Daselbst 7, 275—277.

	Berechnet für $C_{14}H_8Br_2$:	Gefunden:
C	50,00	50,36 %
H	2,38	2,02 „
Br	47,62	48,21 „.

Die Ausbeute ist fast theoretisch. Die Substanz wurde durch Einwirkung von Bromdampf in Dibromanthracentetrabromid übergeführt. Sie schmilzt unter Zersetzung zwischen 170°—180°.

Demnach geht die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich:



$$C_{14}H_8Br_2.Br_4 + 2\,C_6H_5MgBr = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\overset{Br}{C}\\ \cdot\\ \underset{Br}{C}\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 2\,C_6H_5Br + 2\,MgBr_2.$$

Tatsächlich geht bei der Wasserdampfdestillation in die Vorlage Brombenzol und etwas Diphenyl über. Letzteres bildet sich bei der Darstellung von Phenylmagnesiumbromid.

Ferner habe ich noch einige andere organische Magnesiumverbindungen untersucht: Die Magnesiumverbindungen des Parabromtoluols, Monobrommesitylens, das im Benzolkern bromiert ist, des Bromäthyls und Jodbenzols.

Alle diese Substanzen reagieren mit Dibromanthracentetrabromid gleichartig: es bildet sich 9,10-Dibromanthracen.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

Das Produkt der Reaktion mit:	Substanz	AgBr	Ber. Br	Gef. Br
Tolylmagnesiumbromid	0,1593 g	0,1796 g	$C_{14}H_8Br_2$ 47,62	47,98
Mesitylmagnesiumbromid	0,1029 g	0,1155 g		47,76
Äthylmagnesiumbromid	0,1308 g	0,1444 g		46,98
Phenylmagnesiumjodid	0,1342 g	0,1521 g		48,23

0,1158 g Produkt aus Mesitylmagnesiumbromid gaben 0,2107 g CO_2 und 0,0217 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_8Br_2$:	Gefunden:
C	50,00	49,62 %
H	2,38	2,10 „.

Die Produkte aller dieser Reaktionen geben bei Bromierung gleichfalls Dibromanthracentetrabromid. — Die beschriebene Reaktion erfolgt nicht, wenn man an Stelle des Dibromanthracentetrabromids das 9,10-Dibromanthracen nimmt.

Es ist vielleicht möglich, daß diese Reaktion auch in einigen anderen Fällen stattfindet, eine gewisse Allgemeinheit besitzt und zur Halogenentziehung dienen kann.

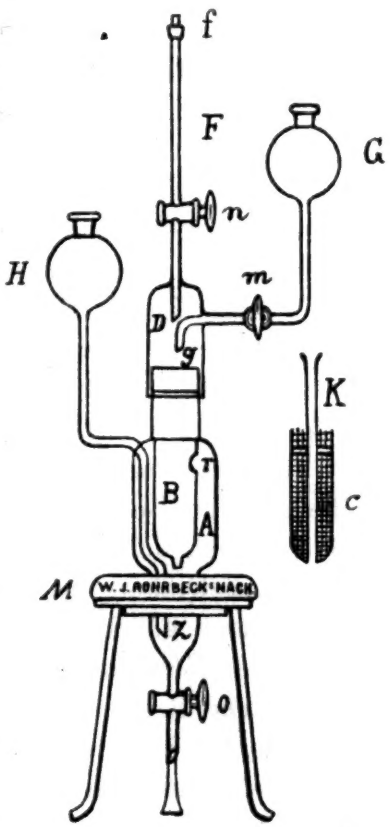
Moskau, Chem. Labor. d. Kommerz.-Inst., 22. April 1910.

Die Acetylenlampe als Unterrichtsmittel;

von

Nic. Teclu.

Der Mangel einer Acetylenlampe zu Unterrichtszwecken führte zur Herstellung einer diesbezüglichen Vorrichtung, welche die Bildung des Acetylens aus dem käuflichen Calciumcarbid vermittelt und die Leuchtkraft desselben zur Anschauung bringt, ohne hierbei durch den unangenehmen Geruch des Gases zu belästigen und durch seine Wirkungen zu schädigen.



Die Einrichtung der Lampe, die in ihren meisten Bestandteilen aus Glas angefertigt ist, wird durch die nebenstehende Zeichnung ersichtlich.[1])

A ist ein weiteres Glasrohr, in welchem sich das angeschmolzene engere Glasrohr *B*, mit dem verschlossenen Ende nach unten gerichtet, befindet. Dieses Gefäß, welches bei *r* eine Öffnung besitzt, ist dazu bestimmt, den Carbidbehälter *C* aufzunehmen, d. i. ein knapp passender Zylinder aus verzinntem Eisendrahtnetz, der nach oben offen und nach unten kegelförmig zugespitzt endet. Zentrisch durch dessen Längsrichtung laufend, ist das verzinnte Rohr *K* aus Eisen mittels Speichen seitlich befestigt. Letzteres ist an seinen beiden Enden offen und überragt den Zylinder an seinem offenen

[1]) Die Lampe wird von W. J. Rohrbecks Nachfolger in Wien angefertigt.

Ende, wo er in Form eines Trichters mündet. Das offene Ende der Röhre *B* wird mit dem aufgeschliffenen Rohre *D* geschlossen, in dessen oberes Ende das Gasausströmungsrohr *F* mit dem Brenner *E* und das Trichterrohr *G* mit seinem Ausflußende *g* enden; diese Röhren sind mit den Hähnen *m* bzw. *n* versehen. Seitlich in das weitere Glasrohr *A* ist ferner das Trichterrohr *H* mit der Ausflußöffnung *Z* angebracht und an der tiefsten Stelle des Apparates befindet sich ein Glasrohr mit dem Hahne *O*, welches zum Entleeren des Gefäßes *A* dient; die Lampe selbst ist endlich in einer Korkscheibe befestigt, die von dem eisernen Dreifuße *M* getragen wird.

Man handhabt den Apparat in folgender Weise: Es wird zunächst der obere Teil *D* der Lampe abgenommen, aus dem Gefäße *B* der Carbidbehälter herausgehoben und mit Carbid gefüllt, dann wieder zurückgestellt und die Röhre *B* mit der Röhre *D* geschlossen Weiterhin wird bei geschlossenem Hahne *O* und offenen Hähnen *m* und *n* durch das Trichtergefäß *H* möglichst kaltes Wasser in das Glasrohr *A* bis zur Öffnung *r* gegossen und die Trichterröhre *G* bei verschlossenem Hahne *m* mit Wasser gefüllt.[1]) Indem man nun bei offenem Hahne *n* mit Hilfe des Hahnes *m* tropfenweise bei g Wasser in die Röhre des Carbidbehälters fallen läßt, beginnt die Gasentwicklung, da die auf den Boden des Gefäßes *B* fallenden Wassertropfen allmählich sich dort ansammeln und das hierdurch aufsteigende Wasser, am Umfang des Drahtzylinders, mit dem Carbid ungehemmt und gleichmäßig in Wechselwirkung treten kann. Nach kurzer Zeit ist die Luft aus dem Apparat beseitigt und das aus dem Brenner *f* entweichende Acetylengas kann entflammt werden.[2]) Die Größe der Flamme und die Intensität ihrer Leuchtkraft richtet sich, abgesehen von dem Querschnitt der Brenneröffnung, auch nach dem Zeitmaß, in welchem die Wassertropfen in die Röhre *H* niederfallen. Damit der Druck

---

[1]) Es empfiehlt sich, in beiden Fällen abgemessenes Wasser einzufüllen, um einen Überschuß zu vermeiden.

[2]) Die bei der chemischen Umsetzung des Carbids entstehende Hitze bringt auch Wasser zum Verdampfen. Die Dämpfe kondensieren sich im Hahne und verursachen ein Zucken der Flamme, weshalb an der Stelle der Mündung des Carbidgefäßes die Röhre *B* lose mit Baumwolle verstopft wird.

geregelt und ein Überdruck, der für den Apparat nachteilige Folgen haben könnte, sofort erkannt werden kann, dient das Wasser in der Glasröhre *A* nicht nur zur Kühlung, sondern es zeigt auch die Spannung im Apparate an, denn das entstehende Gas dringt durch die Öffnung *r* aus dem Carbidgefäße in die Röhre *A* und preßt hier das Wasser in die Trichterröhre *H*, dem Gasdruck entsprechend, und man kann nach dem Wasserstande in dieser Trichterröhre die Wirksamkeit der Gasentwicklung beobachten und das Zutropfen des Wassers regeln. Gegen Ende des Versuches, wenn das Carbid fast erschöpft ist, wird die Flamme nicht nur kleiner, sondern verliert auch den Charakter ihrer Lichtwirkung. Man schließt dann die Hähne *m* und *n*, wobei sich in der Trichterröhre *H* noch ein kleiner Überdruck des Acetylens bemerkbar macht. Nach kurzer Zeit verschwindet auch dieser und es tritt dann sogar das Gegenteil ein, es dringt Luft durch die Trichterröhre, indem die Absorption des Gases durch das Wasser beginnt, wodurch die Spannung im Apparate aufhört.

Die Erneuerung des Versuches kann in verhältnismäßig kurzer Zeit erfolgen; es ist hierzu nur das Waschen und Trocknen des Carbidbehälters und das abermalige Füllen und Einführen desselben in den Apparat, sowie das Füllen der Trichterröhre *G* und des Gefäßes *A* mit Wasser zu bewerkstelligen.

Die Größenverhältnisse der Lampenbestandteile sind derart gewählt, daß bei Verwendung von 25 g Calciumcarbid und 60 ccm zutropfenden Wassers die Flamme der kleinsten Sorte von Acetylengasbrennern eine halbe Stunde lang hindurch anhält.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im April 1910.

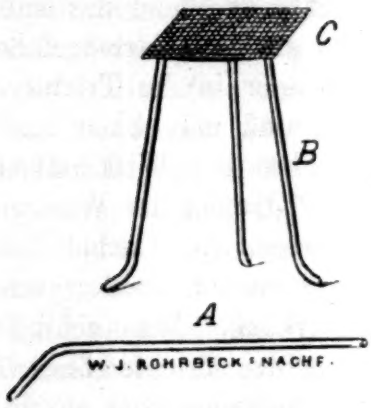
Über die Abkühlung der Flamme;

von

Nic. Teclu.

Körper von gewöhnlicher oder tieferer Temperatur, welche in die Flamme gehalten werden, entziehen dieser schneller

oder langsamer die Wärme, je nachdem sie gute oder schlechte Wärmeleiter sind und die hierdurch eintretende Abkühlung kann so weit gehen, daß die Flamme erlischt. Dies geschieht, wenn ihre Temperatur derart sinkt, daß die in der Flamme sich stets ergänzenden, die Verbrennung erhaltenden Stoffteilchen nicht mehr so viel Wärme vorfinden, um sich fortgesetzt entzünden zu können. Diese Tatsache, die auch im alltäglichen Leben vielfach ihre Nutzanwendung findet, bietet für den Experimentalunterricht Gelegenheit zu intruktiven Versuchen.



Hat man, wie nebenstehende Zeichnung veranschaulicht, eine rechtwinklig gebogene, etwa 5 mm weite Glasröhre (*A*), deren längeres Ende (25 cm) mit der Gasleitung verbunden ist, das kürzere (5 cm) dagegen in eine ausgezogene offene Spitze frei mündet, aus welcher nach Öffnen des Gashahnes das Leuchtgas ausströmt, so erhält man durch Entzünden des letzteren eine schmale, langgestreckte, gelbleuchtende Flamme. Mit dieser läßt sich die Wirkung der Flammenabkühlung besonders deutlich veranschaulichen, denn, wenn sie von oben nach unten, oder umgekehrt, auf ein in horizontaler Lage, etwa auf einem eisernen Dreifuße (*B*), sich befindendes Drahtnetz (*C*), auf und ab bewegt, stößt, so kann sie nicht durch das Drahtnetz dringen; es macht den Eindruck, als wenn die Flamme durch das letztere abgeschnitten würde. Diese Erscheinung tritt auch auf, wenn die Flamme nicht auf das Drahtnetz gerichtet wird, sondern das Leuchtgas unangezündet aus der Entfernung von wenigen Zentimetern durch ersteres strömt und auf der anderen Seite entzündet wird; auch hier reicht die Flamme nur bis zum Drahtnetze und zwischen diesem und der Ausflußöffnung des Gases ist keine Feuererscheinung zu sehen. Durch das Nähern und Entfernen der Gasausflußöffnung von oben oder von unten zum Drahtnetze kann man bei dieser Anordnung, je nach den eingehaltenen Entfernungen, auch die Spaltung der Flamme beobachten. Es kann dieser Versuch auch mit zwei Drahtnetzen ausgeführt werden, indem

man das Leuchtgas, ohne es anzuzünden, von unten in einem Abstande von wenigen Zentimetern auf ein horizontal gegestelltes Drahtnetz strömen läßt, über diesem in gleichem Abstande und gleicher Lage ein zweites Drahtnetz verwendet und das sich zwischen diesen Drahtnetzen befindende Leuchtgas entzündet; man hat da die Erscheinung einer zylindrisch geformten gelbleuchtenden Flamme. Entflammt man dagegen bei dieser Stellung der Drahtnetze das Leuchtgas an der Mündung der Gasausflußöffnung, dann brennt es zwischen den Drahtnetzen nicht und kann über dem oberen Drahtnetze wieder entzündet werden.

Diese Versuche, welche, wenn auch in anderer Weise ausgeführt, sehr bekannt sind und auf dem Prinzipe der Davyschen Sicherheitslampe beruhen, führten zu dem Gedanken, das Verhalten von brennbaren Flüssigkeiten, unter gleichen Bedingungen zu beobachten. Hier zeigt sich, was zu erwarten stand, daß brennende Flüssigkeiten, auf das Drahtnetz gegossen, ausgelöscht hindurchfließen, die Flamme auf letzterem hinterlassend, weshalb diese Vorrichtung mit dem Namen Flammenfilter bezeichnet wurde.[1])

Die Ausführung des Versuches erfordert, wie folgende Zeichnung (S. 188) ersichtlich macht, einen gewöhnlichen eisernen Dreifuß (*A*) von etwa 20 cm Höhe, ein nicht zu grobmaschiges eisernes Drahtnetz (*B*), dessen jede Seite etwa 20 cm beträgt, ferner eine Tasse von Eisenblech (*C*), in welcher der Dreifuß bequem Platz hat, sowie einen nahezu gleichgroßen Asbestkarton (*D*), und endlich ein Ausgußgefäß (*E*), das auf eine Asbestscheibe (*F*) gestellt werden kann.[2]) Zum Schutze des Experimentiertisches wird bei Benutzung dieser Versuchsbehelfe der Asbestkarton auf den Tisch gelegt. Auf ersteren kommt die Tasse, deren Boden mit einem Blatte Filtrierpapier ausgekleidet ist und auf dieses der Dreifuß, bedeckt mit dem Drahtnetz; das Ausgußgefäß ist eine Art Kelchglas, das einen

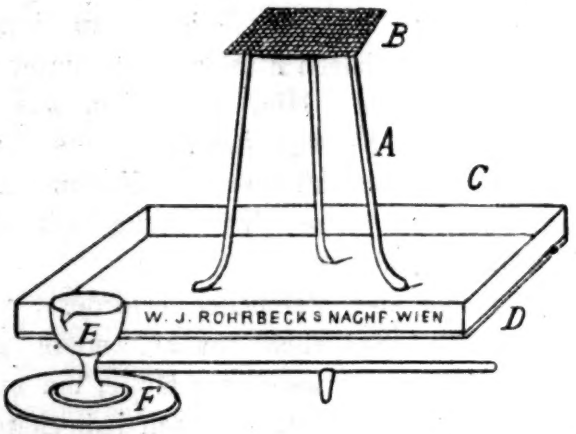
[1]) Siehe die diesbezüglichen, nachträglich in Erfahrung gebrachten Mitteilungen von O. Ohmann, Berlin, Zeitschr. für physikalischen und chemischen Unterricht, Heft 6, 1909; Rüdorff-Lübke, 15. Aufl., S. 53 und Heuman-Kühlung, 3. Aufl., S. 544.

[2]) Die angeführten Versuchsbehelfe werden von W. J. Rohrbecks Nachfolger in Wien angefertigt.

langen Stiel trägt. Unter den entflammbaren Flüssigkeiten ist der gewöhnliche Äther zu diesen Versuchen am geeignetsten, weil seine Flamme sehr hell leuchtet und nicht rußt. Neben anderen Flüssigkeiten ist auch der gewöhnliche Alkohol und das Terpentinöl hierzu verwendbar, allein der erstere leuchtet zu wenig und das letztere verbrennt mit stark rußender Flamme.

Die Handhabung dieser Versuchsbehelfe und die hierbei auftretenden Erscheinungen ergeben sich aus folgendem:

Zunächst wird das Kelchglas (E) bis etwa zur Hälfte mit Äther gefüllt. Da dieser schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig ist, so wird der Äther von seinem Dampf eingehüllt sein, dessen mit Sauerstoff brennbaren Elemente entzündet die Flamme bilden und auf diese Weise die Erscheinung einer brennenden Flüssigkeit hervorrufen. Die aus dem Kelchglas aufsteigende Flamme, kann nun sofort gelöscht



werden, wenn man ein Drahtnetz auf das Gefäß legt, da hierdurch der Flamme die zu ihrem Bestehen erforderliche Wärme entzogen wird. Man hat im wesentlichen denselben Vorgang vor sich, wenn man den, in seinen brennenden Dampf gehüllten Äther auf das Drahtnetz gießt. Die entflammte Hülle kann der Flüssigkeit nur bis zu dem Drahtnetze folgen; abgekühlt durch das letztere, verschwindet die Feuererscheinung auf dem weiteren Weg der Flüssigkeit und der herabfließende Äther, umgeben von seinem Dampf, rinnt auf das Filtrierpapier. Um den Nachweis zu führen, daß die durch das Drahtnetz geflossene Flüssigkeit entflammbar ist, hat man nur den Dreifuß wegzustellen und das mit Äther getränkte Filtrierpapier in Brand zu setzen, wobei man gleichzeitig an der Zeichnung, die durch die Verkohlung des Papieres entsteht, die Flamme des Äthers als Oberflächenflamme gekennzeichnet sieht.

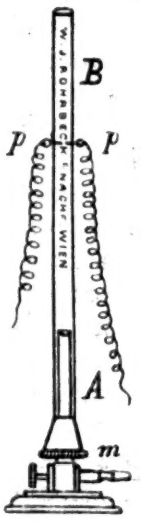
Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im April 1910.

Über das Einschlagen der Heizbrenner-Flamme;

von

Nic. Teclu.

In den Laboratorien kommt es nicht selten vor, daß die Flamme irgend eines Heizbrenners einschlägt und wenn dann das zu diesem führende Leuchtgas nicht rasch genug abgesperrt wird, so ist eine Beschädigung des Brenners zu gewärtigen. Die einschlagende Flamme fährt blitzschnell von der Mündung des Brennerrohres in den Fuß desselben und setzt sich dort auf die Ausflußöffnung des Leuchtgases, wo sie, durch die Hitze, die sie verbreitet, nicht nur den Anstrich, sondern auch die Lötstellen des Brenners gefährdet.



Die Erscheinungen, die bei diesem Vorgange auftreten, lassen sich durch die in nebenstehender Zeichnung ersichtlich gemachten Vorrichtung[1]) an schaulich verfolgen. Letztere besteht aus dem Heizbrenner *A*, auf dessen Brennerrohr sich das gut anschließende Glasrohr[2]) *B* befindet, das etwa in der Mitte mit eingeschmolzenen Platindrähten *p* versehen ist, damit an dieser Stelle elektrische Funken hervorgebracht werden können.

Sobald man nun, bei verschlossener Luftregulierungsscheibe *m*, Leuchtgas in den Brenner einströmen läßt und dieses entzündet, so erhält man eine gelbleuchtende Flamme, welche bekanntlich unter keinen Umständen einschlagen kann, und unterbricht man den Gasstrom, so erlischt die Flamme nicht sofort, sondern brennt noch einige Sekunden weiter, so lange, bis das im Brenner vorhandene Gas, allmählich emporsteigend, zur Verbrennung gelangt, wobei gleichzeitig die anfänglich gelbe Färbung der Famme nach und nach in eine blaue übergeht. Röhren unter dem Querschnitte von etwa 5 mm zeigen diese Erscheinung nicht, bei diesen löscht die Flamme mit dem Schließen des Gashahnes gleichzeitig aus, doch gilt dies nicht allgemein; das Weiterbrennen des Leuchtgases, nach der Unterbrechung des Gaszuflusses, hängt auch noch von der Länge der Rohrleitung ab, wie folgende Beispiele zeigen: Wenn das Gas aus einer Rohrleitung[3]) von 10 m Länge, welche mit

[1]) Der Apparat wird von W. J. Rohrbecks Nachfolger in Wien angefertigt.

[2]) Das Glasrohr hat die Länge von 35 cm und ist 1,3 cm weit.

[3]) Die Rohrleitung ist aus Glasröhren von 150 cm Länge und 4,5 mm Querschnitt mit Kautschukschlauch-Verbindungen derart hergestellt, daß

der Gasleitung in Verbindung gebracht ist, an dem anderen Ende durch eine Ausflußöffnung von 1,1 mm Querschnitt ausströmt, so bildet es dort entzündet eine gelbleuchtende, 19 mm hohe Flamme[1]), die gleichzeitig mit dem Schließen des Gashahnes erlischt, während die Flamme einer 100 m langen Rohrleitung und gleicher Gasausflußöffnung nur die Höhe von 3 mm erlangt, blau[2]) gefärbt ist und nach Unterbrechung des Gasstromes noch 1,5 Sekunden lang fortbrennt. Hieraus ergibt sich für die auftretende Flamme nach Unterbrechung des Gasstromes eine bestehende Beziehung zwischen der Höhe und der Brenndauer derselben zu der Länge der Rohrleitung und dem Querschnitt der Gasausflußöffnung.

Beginnt man nun bei der hier angeführten Vorrichtung die gelbleuchtende Flamme durch allmähliches Öffnen der Luftregulierungsscheibe Luft zuzuführen und stellt man sie in der Weise ein, daß ihre obere Häfte gelb, die untere blau leuchtet, so verursacht sie in diesem Zustande bei Unterbrechung des Gaszuflusses ein schwaches Geräusch, wobei auch schon eine etwa 5 cm betragende Einschlagbewegung derselben eintritt, welche sich bei vermehrter Luftzuführung fortwährend steigert. Die Flamme nimmt durchgehend die blaue Farbe an, dann spaltet sie sich, es wird ferner die innere Flamme immer kürzer und endlich erreicht sie unter Explosion eine so große Einschlagbewegung, daß sie selbst bis zur Ausflußöffnung des Leuchtgases in den Fuß des Brenners gelangt, ohne aber dort zu zünden, weshalb unter diesen Umständen die Flamme nicht einschlagen kann. Es läßt sich auch nachweisen, daß für das Einschlagen der Flamme nicht die eintretende Entzündbarkeit des Gasgemenges in der Brennerröhre maßgebend ist. Wenn die elektrischen Funken beginnen auf das Gasgemenge in der Brennerröhre zündend zu wirken, zeigt sich sogar das Gegenteil, die entstehende Flammenerscheinung steigt nach aufwärts als Beweis, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit des Gasgemenges kleiner ist, als seine Ausflußgeschwindigkeit.[3]) Aber

---

die Rohrenden sich in den Verbindungsstücken berühren. Zu den Versuchen wurden die Röhren in horizontaler Lage verwendet.

[1]) Hierbei betrug der Barometerstand 744 mm und der Gasdruck 46 mm (Wasser).

[2]) Die blaue Färbung rührt daher, daß hier die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases verhältnismäßig sehr klein ist und nur kleine Mengen davon jeweilig zur Verbrennung kommen und deshalb auch vollkommen verbrannt werden können.

[3]) Diesem Umstande ist es auch zuzuschreiben, gleichviel, ob das Gemenge im Brennerrohr entzündlich ist oder nicht, warum die Flamme bis zu einer gewissen Grenze der Luftzuführung nicht auf der Brennermündung aufsitzt, sondern über dieser schwebt. Man braucht nur das Gas unter einem größeren Druck zur Verbrennung zu bringen, um diesen Abstand vergrößert zu sehen.

auch wenn erstere vorherrscht, kommt das Einschlagen der Flamme bei den normal[1]) konstruierten Brennern nicht zustande.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß die Flamme der für gewöhnlich in den Handel gebrachten Brenner bei halbwegs richtiger Handhabung nicht einschlagen kann, da an diesen die Luftzuführung nicht weiter gesteigert werden kann, als höchstens bis zur Bildung der kleinsten inneren Spaltungsflamme und man verzichtet im allgemeinen, um das Einschlagen zu verhüten, eher auf eine höhere Temperatur der Flamme.

Bei den angeführten Versuchen wurde darauf hingewiesen, daß schon bei der geringsten Beimischung von Luft zum Leuchtgase die Flamme nach Unterbrechung des Gasstromes mit einem kaum hörbaren Geräusch erlischt. Letzteres ist die Ursache einer sehr schwachen Explosion, welche zunächst bei der oberen Explosionsgrenze[2]) (23,49 % Leuchtgas) des Leuchtgases eintritt und sich mit der Zunahme der Luftzufuhr steigert. Die Explosionsflamme führt hierbei kürzere oder längere Einschlagbewegungen aus, wird aber immer wieder unter ihre Entzündungstemperatur abgekühlt und erlischt; erst wenn endlich die Explosionsfähigkeit des Gemenges am wirksamsten wird, was bei etwa 14 % Leuchtgas der Fall ist, erreicht die Explosionsflamme ihre größte Hitze und Schnelligkeit und dann schlägt sie ein. Es ist demnach bei jedem Brenner, dessen Flamme einschlägt, trotz der getroffenen Einrichtung, die Zufuhr der Luft im beschränkteren Maße zuzulassen, dennoch ein Überschuß an Luft die Ursache dieser Erscheinung. Diese Unzukömmlichkeit ist aber nicht einer mangelhaften Konstruktion des Brenners zuzuschreiben, sondern in den allermeisten Fällen der unkundigen Handhabung desselben. Die Flamme eines jeden Brenners kann zum Einschlagen gebracht werden, selbst jener, deren Gas- und Luftzuführung gleichzeitig geregelt wird, man hat nur eine Flamme dicht an die Mündung des Brennerrohrs zu halten, während der Gashahn langsam geöffnet wird. Das hierdurch anfangs in

[1]) Für diese ist das Verhältnis zwischen dem Querschnitt der Gasausflußöffnung im Brenner und dem Querschnitt der Brennermündung, insbesondere aber die Entfernung beider von einander von ausschlaggebender Bedeutung. Bei einer Gasausflußöffnung von 2 mm Querschnitt und 11 mm Weite der Brennermündung darf die Entfernung dieser von einander nicht unter 7,5 cm sein, weil sonst die Flamme einschlägt. Schon bei dieser Einrichtung wettert die Flamme, wie jene eines Gebläses. In kurzer Brennerröhre hat das Gas zu wenig Zeit, sich mit der angesaugten Luft gleichförmig zu mischen, und es sind daher in solchen Gemengen viele Stellen vorhanden, die weniger Gas enthalten und zu Explosionserscheinungen, zu dem Wettern der Flamme führen. Treten unter diesen Gemengen auch solche auf, deren Flamme die größte Verbrennungsgeschwindigkeit erlangen kann, dann muß das Einschlagen erfolgen; fast ganz geräuschlos brennen dagegen die Flammen aus langen Brennerröhren.

[2]) Siehe dies. Journ. [2] 75, 220 (1907).

kleinen Mengen in das Brennerrohr eintretende Leuchtgas findet dieses mit Luft angefüllt und da kann sich leicht jene Mischung von Leuchtgas und Luft bilden, die das Einschlagen bewirkt. Aber auch bei Brennern, deren Leuchtgas- und Luftzuführung nicht gleichzeitig geregelt wird, tritt diese Erscheinung auf, sobald bei brennender Heizflamme nur die Gaszufuhr verringert[1]) wird, weil auch auf diese Weise größere Mengen von Luft Zutritt finden.

Eine gründliche Abhilfe gegen das Einschlagen der Flamme bewirkt nur ein an der Brennerröhrmündung angebrachtes, nicht zu weitmaschiges Drahtnetz oder ein wesentlich analog wirkender Aufsatz, doch hat auch diese Einrichtung ihre Mängel, denn die Flamme kann nicht zu Reaktionszwecken verwendet werden und gibt bei sonst gleichem Gasverbrauch geringere Hitze; sie erreicht auch nicht die möglichst höchste Verbrennungstemperatur, weil das Netz nicht nur abkühlend wirkt, sondern auch hemmend auf das Ausströmen des Gasgemenges, wodurch das Ansaugen von Luft weniger lebhaft erfolgen kann. Allein, es gibt auch solche Brenner, deren Flamme, wenn das Drahtnetz fehlen würde, stets einschlagen würde. Die Einrichtung dieser beruht darauf, die sonst einschlagende und heißeste Flamme, die sich bilden kann, durch ein Drahtnetz oder durch enge Röhrchen an der Mündung des Brenners zurückzuhalten, wie dies in dies. Journ. Bd. 52, S. 156, Jahrgang 1895, an einem diesbezüglichen Versuch mit dem Drahtnetz erörtert wurde. Der englische Brenner von Fletscher und in neuester Zeit der französische von Meker haben eine solche Konstruktion. Die Flamme dieser ist dadurch gekennzeichnet, daß ihre Spaltungsflamme lebhaft bläulichgrün gefärbt, flach ausgebreitet auf dem Drahtnetz bzw. auf den Mündungen enger Röhrchen liegt und ihre äußere Flamme auch im Inneren brennt. An diesen Brennern sind die früher erwähnten Mängel über den Gasverbrauch und über die Verbrennungstemperatur beseitigt. Sie fallen dadurch auf, daß ihr Brennerrohr aus Messing hergestellt, weder durch Messing- noch durch Eisenlack geschützt ist, da es im Gebrauche außergewöhnlich heiß wird und diese Schutzmittel versagen.

Wien, Chem. Laborat. der Wiener Handels-Akademie, im April 1910.

---

[1]) Dieser Fall kann auch dadurch eintreten, daß die teilweise Verstopfung der Gasausflußöffnung im Fuße des Brenners durch in die Brennerröhre fallende Körper erfolgt.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.

Über die Bologneser Leuchtsteine;

von

L. Vanino und E. Zumbusch.

(Zweite Mitteilung.)

In der ersten Mitteilung haben wir die Ansicht ausgesprochen, daß insbesondere die in den Leuchtsteinen enthaltenen Polysulfide einen wesentlichen Anteil an der Phosphorescenz der Leuchtmassen nehmen. Es lag daher nichts näher, als den Einfluß der bei der Darstellung der Phosphore verwendeten Schwefelsorten einer vergleichenden Prüfung zu unterwerfen. Vom Schwefel kennen wir verschiedene Modifikationen und Handelssorten, den monoklinen, rhombischen und plastischen Schwefel, den Stangenschwefel und die Schwefelblumen. Zu den bekannten Handelssorten gesellte sich in jüngster Zeit noch der kolloide Schwefel. Bei Anwendung der verschiedenen Sorten konnten wir jedoch keinerlei Verschiedenheit in der Intensität des Leuchteffektes wahrnehmen, während **Forster**[1]) in seiner Arbeit bei Benützung verschiedener Handelssorten ganz verschiedene Resultate erwähnt. Da alle Arten von Schwefel bei hoher Temperatur in denselben Zustand übergehen, ist es ohne weiteres ersichtlich, daß das ungleiche Verhalten nur von verschiedenen Verunreinigungen des Schwefels herrühren kann, die, wie unsere Untersuchungen ergaben, bei den von uns verwendeten Schwefelsorten in nachweisbarer Menge nicht vorhanden waren. Daß indessen die Menge des verwendeten Schwefels von Bedeutung für den Leuchteffekt ist, wurde schon in der ersten Abhandlung erwähnt.

Ganz im Gegensatz zum Schwefel steht das Verhalten des Kalkes, bei dem nicht nur etwaige Verunreinigungen, sondern,

[1]) Forster, Ann. Phys. Chem., Bd. 133.

wie wir nachweisen konnten, tatsächlich auch verschiedene physikalische Zustände desselben bei der Entstehung der Phosphorescenz in Betracht kommen.

Es zeigten nämlich verschiedene Sorten von Calciumoxyd einen geradezu ausschlaggebenden Einfluß auf die Phosphorescenz. Bei dem Vergleiche einiger technischer Kalksorten erwies sich gewöhnlicher Baukalk für die Herstellung von Leuchtsteinen als unbrauchbar, gebrannter Kalkstein, von dem sich eine Probe mit Wasser stark erhitzte, gab ziemlich gute Resultate, am besten jedoch eignete sich das Kahlbaumsche Handelsprodukt, welches aus Marmor dargestellt wird. Um auch Spuren von Verunreinigungen des verwendeten Kalkes nicht befürchten zu müssen, haben wir außerdem noch ein Präparat verarbeitet, welches Kahlbaum in seinem Verzeichnis als Calciumoxyd für die Analyse bezeichnet. Es zeigte sich nun zu wiederholtem Male die auffallende Tatsache, daß dieses Calciumoxyd nach dem Glühen kaum wahrnehmbar leuchtete, während dieselbe Mischung bestehend aus

CaO	aus Marmor	20 g
S		3 g
K_2SO_4		0,5 g
Na_2SO_4		0,5 g
Stärke		1 g
Li_2SO_4		1 g
$Bi_2(NO_3)_3$		1 ccm (0,5 auf 100 Alkohol)
Tl_2SO_4		1 ccm (0,5 auf 100 Alkohol)

$^3/_4$ Stunden lang erhitzt, eine hervorragend schöne Phosphorescenz zeigte. Das reine Calciumoxyd zur Analyse ist demnach zur Herstellung von Leuchtsteinen gänzlich ungeeignet, auch wenn man demselben diejenigen Salze zusetzt, welche den Leuchteffekt anderer Kalksorten wesentlich erhöhen.

Ohne Zweifel mußte der geringe Leuchteffekt eine andere Ursache haben, und da die Ermittelung derselben unter Umständen einen weiteren Einblick in den Aufbau der Phosphore verschaffen und für die Herstellung guter Leuchtmassen von Bedeutung sein konnte, wurden einige Kalksorten ausgewählt und einer eingehenden vergleichenden Untersuchung unterzogen unter besonderer Berücksichtigung ihrer physikalischen Eigenschaften, und zwar: das einen kaum merklichen Leuchtstein liefernde Kahlbaumsche Präparat, Calciumoxyd pro analysi

und die beiden gute Leuchtsteine liefernden Calciumoxyde aus Marmor und aus gewöhnlichem Kalkstein.

Keines der Präparate war totgebrannt, da sie sich alle, mit Wasser befeuchtet, erhitzten. Für alle Kalke war ein nochmaliges 2—4 stündiges Glühen im Rößlerofen zur Erhöhung der Phosphorescenz des Leuchtsteins dienlich, aber die Minderwertigkeit des Calciumoxydes pro analysi konnte dadurch nicht aufgehoben werden, da die Phosphorescenz des Leuchtsteins nur ganz unbedeutend zunahm. Die genaue mikroskopische Prüfung zeigte gleichförmig amorphe Körper ohne irgend welchen Unterschied. Auch eine diesbezügliche Untersuchung über die Leitfähigkeit der Lösungen der Oxyde ergab keine größere Verschiedenheit:

1. CaO pro analysi ergab ein Leitvermögen $\varkappa = 0{,}0066$,
2. CaO aus Marmor „ „ „ $\varkappa = 0{,}0071$,
3. CaO aus Kalkstein „ „ „ $\varkappa = 0{,}0058$,

ebenso wie auch die alkalimetrische Bestimmung der Kalksorten keine wesentlichen Unterschiede erkennen ließ.

Diese merkwürdige Übereinstimmung der drei Kalksorten erscheint um so auffallender, da doch der Leuchteffekt der aus ihnen dargestellten Leuchtmassen ganz verschieden ist.

Schon in unserer ersten Abhandlung haben wir die Vermutung ausgesprochen, daß das Vorhandensein von Polysulfiden einen wesentlichen und zwar überaus günstigen Einfluß auf den Leuchteffekt der Phosphore ausübt. Dies veranlaßte uns, die genannten Luminophore auch nach dieser Richtung hin zu prüfen, und es ergab der best leuchtende, wiederum mit Soda behandelt, auf Zusatz einer Säure sofort eine stark weißliche Trübung, dagegen blieb die angesäuerte Lösung des schwach leuchtenden mehrere Sekunden lang klar und begann erst mit der Zeit sich zu opalisieren bzw. zu trüben. Diese Versuche berechtigen uns, nochmals darauf hinzuweisen, daß das Vorhandensein von Polysulfiden bei den Luminophoren als ein wesentlicher Faktor zu betrachten ist, und daß die Kalksorten je nach dem Ausgangsmaterial und der Darstellungsweise, ob stark oder schwächer gebrannt, eine verschiedene Tendenz zur Bildung derselben zeigen. Die Ursache, welche die Bildung der Polysulfide in den Leuchtsteinen erschwert oder verhindert,

ist jedenfalls in einer verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit des Kalkes zu suchen.

Da sich nach Gmelin-Friedheim aus Calciumnitrat dargestelltes Calciumoxyd gegen chemische Reagentien äußerst träge verhält, während aus Carbonat und Hydroxyd erhaltenes Calciumoxyd leicht angreifbar und reaktionsfähig ist, stellten wir uns zur Prüfung diese drei Präparate her, um daraus Leuchtsteine zu gewinnen. Reines Kahlbaumsches Calciumnitrat wurde im Porzellantiegel geschmolzen und vor dem Gebläse geglüht, bis das zu steinharten Krusten gewordene Calciumoxyd keine Salpetersäurereaktion mehr lieferte. Kahlbaumsches Calciumcarbonat zersetzten wir durch dreistündiges starkes Erhitzen in einer schwer schmelzbaren Röhre unter beständigem Durchleiten eines lebhaften Luftstromes. Dem Calciumhydroxyd entzogen wir durch Glühen vor dem Gebläse das Wasser.

Diese Kalksorten zeigten sich in der Tat in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit verschieden, indem die Leuchtsteine aus Hydroxyd und Carbonat hergestellt, sofort eine starke Polysulfidreaktion und hohen Leuchteffekt zeigten; der aus Nitrat dargestellte dagegen leuchtete bedeutend schlechter und die Reaktion auf Polysulfide, d. h. die Abscheidung von Schwefel vollzog sich äußerst langsam.

Auf diese Weise schien uns eine Erklärung für das Verhalten des Kahlbaumschen Calciumoxydes zur Analyse möglich; Untersuchungen, die wir überdies noch in chemischer Hinsicht unternahmen, führten durchaus zu keinem Resultate.

So zeigten die Flammenspektra der drei Kalksorten keine Verschiedenheit. Beim Glühen blieben alle Oxyde rein weiß und zeigten keine organische Verunreinigung, z. B. von Öl herrührend, mit welchem die letzten Reste der Kohlensäure zuweilen entfernt werden. Ferner wurden die drei Präparate auf Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Eisen untersucht. Es konnten jedoch nur Chloride in geringen Mengen nachgewiesen werden, und zwar in den natürlichen Produkten, nämlich CaO aus Marmor und CaO aus Kalkstein mehr, als in Kahlbaumschem gefällten Calciumcarbonat und Kahlbaumschem CaO pro analysi.

Daß es indessen nicht die Chloride sind, welche den

Leuchteffekt erhöhen, ergibt sich durch die Gegenüberstellung folgender Mischungen:

1.		2.		3.	
CaO	20 g	CaO	20 g	CaO	20 g
S	3 g	S	3 g	S	3 g
KCl	0,5 g	K_2CO_3	0,5 g	K_2SO_4	0,5 g
NaCl	0,5 g	Na_2CO_3	0,5 g	Na_2SO_4	0,5 g
LiCl	1 g	Li_2CO_3	1 g	Li_2SO_4	1 g
Stärke	1 g	Stärke	1 g	Stärke	1 g
$Bi(NO_3)_3$	1 ccm	$Bi(NO_3)_3$	1 ccm	$Bi(NO_3)_3$	1 ccm
Tl_2SO_4	1 ccm	Tl_2SO_4	1 ccm	Tl_2SO_4	1 ccm

in welchen sich nach wiederholten Versuchen deutlich zeigte, daß gerade der mit Chloriden dargestellte Phosphor am wenigsten leuchtete, während man mit dem mit Sulfaten dargestellten die größte Intensität erzielte.

Außer mit Calciumoxyd, mit welchem wir in der Regel die besten Erfolge hatten, machten wir Versuche mit den Salzen Calciumcarbonat und Calciumoxalat, doch sie lieferten schlechte Leuchtsteine. Ein Zusatz von 5 g granuliertem Calciumchlorid zu 15 g Calciumhydroxyd, welches für sich allein ausgezeichnete Resultate gibt, zerstörte den Leuchteffekt. Dolomit ergab infolge des Gehaltes an Eisen keinen Leuchtstein, ebenso phosphoreszierte die graue Masse nicht, welche wir durch Verarbeitung von Knochenasche erhalten hatten.

Nachdem sich daher nach allen Versuchen das Calciumoxyd, und zwar das aus dem Hydroxyd und Carbonat dargestellte, als das beste Ausgangsmaterial für Kalkleuchtsteine erwiesen hat, lag es nahe, auch die Wirkung des Strontium- und Baryumoxydes zu untersuchen. Diese Oxyde schmelzen bei der hohen Temperatur des Rößlerofens und die daraus hergestellten Leuchtsteinmischungen sintern zu einer steinharten Masse zusammen, die größtenteils in die Tiegelwände eindringt. So wenig wir daher diese völlig schmelzenden Oxyde oder gar die noch Kristallwasser enthaltenden Hydroxyde des Strontiums und Baryums zur Herstellung von Leuchtmassen allein benutzen konnten, so wirksam kamen sie doch bei der Verwendung als Zusätze zu den wenig zersetzlichen Carbonaten zur Geltung. Besonders schöne Resultate erzielten wir in den beiden folgenden schon früher erwähnten Massen:

1.		2.	
$SrCO_3$	20 g	$BaCO_3$	20 g
S	3 g	S	3 g
Li_2CO_3	0,5 g	Li_2CO_3	0,5 g
$Th(NO_3)_4$	1 ccm	Rb_2CO_3	0,3 g

indem wir sowohl in der gelbgrünen Strontium- wie in der rötlichen Baryummasse je 10 g Carbonat durch das betreffende Hydroxyd ersetzten, was eine Erhöhung der Intensität und besonders ein viel langsameres Abklingen zur Folge hatte.

In diesen Leuchtsteinen hat sich das Lithium als Schmelzmittelzusatz am besten bewährt. Sie verlieren dagegen den eigentümlichen Glanz ihres Phosphorescenzlichtes, wenn ihnen noch andere Schmelzmittel, wie Kalium- und Natriumsalze, die bei den Kalkphosphoren von Vorteil sind, zugesetzt werden.

Bei den Kalkphosphoren erwies sich bekanntlich ein Metallzusatz von Wismutnitrat im Verein mit Thallium- bzw. Rubidiumsalzen als vorteilhaft, als Schmelzmittel bewährten sich die Lithiumsalze mit Kalium- und Natriumsalzen. Ein Versuch mit Berylliumcarbonat ergab keinerlei Vorteile, sondern es erwies sich als ungeeignet. Vanadinchlorid als Zusatz wirkt auf die violett leuchtenden Kalkluminophore insofern verändernd ein, daß eine grüne Phosphorescenz resultierte, die beim Erhitzen in Blau übergeht.

Neben der Untersuchung dieser reinen Präparate war es auch von Interesse, die Einwirkung einiger Mineralien auf die Leuchtsteine kennen zu lernen. Wir wählten Mineralien, die sich durch ihren Gehalt an seltenen Erden oder radioaktiven Substanzen auszeichnen, wie Pechblende, Fergusonit, Cleveit und Monazit. Zu unserer gewöhnlichen, nicht geglühten Kalkphosphormischung mit Wismut- und Thalliumzusatz wurde je 0,1 g des betreffenden Minerals zugesetzt, und es ergab sich, daß die Pechblende die Phosphorescenz völlig vernichtete, die anderen Zusätze sie bedeutend abschwächten. Um jedoch auch eine schwache Einwirkung der Mineralien konstatieren zu können, wiederholten wir diesen Versuch unter Hinweglassung von Wismut und Thallium. Die Masse mit 0,1 g Pechblende hatte wie vorher ein graues Aussehen und leuchtete ebenfalls nicht. 0,1 g Cleveit ergab eine rötlich-gelbe Masse, die schwach gelblich phosphorescierte. Monazit lieferte einen

rötlich schimmernden Leuchtstein, doch schon am nächsten Tage war von dem rötlichen Leuchten nichts mehr zu bemerken. Viel kräftiger und beständiger trat das gleiche hellrötliche Phosphorescenzlicht bei der Kalkmasse mit 0,1 g Fergusonit auf. Durch einen größeren Zusatz von Fergusonit konnten wir es nicht verstärken, denn schon bei 0,5 g Fergusonit leuchtete die Masse nur noch schwach gelblich. Daraus geht hervor, daß mit Fergusonit das beste Resultat erzielt werden kann. Dieser Leuchtstein erreicht aber nicht annähernd den Leuchteffekt der mit Salzbeimengungen dargestellten. Fergusonit enthält bekanntlich der Hauptsache nach Niob, Tantal und Yttrium.

Im Laufe unserer Arbeit sind wir zu einigen vollständig neuen Leuchtsteinkompositionen gelangt, welche durch die Dauer und Intensität ihres Leuchtens alle früheren übertreffen. Wir machten nämlich die Beobachtung, daß durch Mischung der Erdalkalien untereinander ein gleichmäßig hellblau leuchtender Stein entsteht, der viel langsamer abklingt, als selbst unsere besten violetten Massen. Der Stein hatte folgende Zusammensetzung:

CaO	10 g	
$SrCO_3$	10 g	
$BaCO_3$	10 g	
MgO	10 g	
S	6 g	
K_2SO_4	1 g	
Na_2SO_4	1 g	
Li_2CO_3	2 g	
Stärke	2 g	
$Bi(NO_3)_3$	0,5 % 2 ccm	$^3/_4$ h.
$Tl_2(SO_4)$	0,5 % 2 ccm	

Durch Behandeln mit heißem Wasser und Säuren strahlte er hell auf, während ein niemals zuvor belichtetes Stück nicht anzuregen war. Wie alle Leuchtsteine, litt auch er beim Verreiben etwas.

Einige Abänderungen in dieser Mischung ergaben keine Steigerung des Leuchteffektes, sondern zeigten, daß bei ungleichen Mengenverhältnissen die Mischung der drei Erdalkalien weniger leicht vollständig ist. Mit einem Zusatz von

Wismut, Thallium und Thor erhielten wir einen mehr ins Grünliche spielenden Stein.

Um das Verhalten zweier Erdalkalien bei ihrer Mischung zu einem Leuchtstein zu untersuchen, wurden folgende Massen hergestellt:

1.		2.		3.	
$Ca(OH)_2$	10 g	$Ca(OH)_2$	10 g	$SrCO_3$	10 g
$SrCO_3$	10 g	$BaCO_3$	10 g	$BaCO_3$	10 g
S	3 g	S	3 g	S	3 g
K_2SO_4	0,5 g	K_2SO_4	0,5 g	K_2SO_4	0,5 g
Na_2SO_4	0,5 g	Na_2SO_4	0,5 g	Na_2SO_4	0,5 g
Li_2CO_3	1 g	Li_2CO_3	1 g	Li_2CO_3	1 g
Stärke	1 g	Stärke	1 g	Stärke	1 g
$Bi(NO_3)_3$	1 ccm	$Bi(NO_3)_3$	1 ccm	$Bi(NO_3)_3$	1 ccm
$RbNO_3$	1 ccm	$RbNO_3$	1 ccm	$RbNO_3$	1 ccm
	$^3/_4$ h		$^3/_4$ h		$^3/_4$ h

Eine prachtvolle intensiv hellblaue Phosphorescenz zeigte Masse Nr. 1, ihr Kern leuchtete violett. Masse Nr. 2 phosphorescierte tiefblau und zeichnete sich ebenfalls durch ein langsames Abklingen aus. Auch die grün leuchtende Masse Nr. 3 wies eine lange Leuchtdauer auf, doch entbehrte sie den lichten Glanz der einfachen gelbgrünen Strontiumcarbonatmasse.

Da es von Interesse war, die Wirkung verschiedener Glühdauer auf die Mischung der Erdalkalien kennen zu lernen, glühten wir den Ca-Sr-Ba-Stein 2 Stunden lang im Rösslerofen. Die steinharte, zusammengesinterte schwarze Masse wurde mit dem Hammer zerschlagen und wies einen äußerst stark grünlichgelb leuchtenden langsam abklingenden Kern auf. Während bei diesem Stein die Phosphorescenzfähigkeit erst nach dreistündigem Glühen im Rösslerofen geschwunden war, liegt sie bei dem nach $^3/_4$ stündigem Glühen hellblau leuchtenden Ca-Sr- und dem tiefblau leuchtenden Ca-Ba-Stein innerhalb engerer Grenzen. Schon nach zweistündigem Glühen ist die Phosphorescenz nahezu erloschen, da nur ein schmaler Rand am oberen Teil der Masse noch leuchtet. Zur Erzielung der prächtigen hellblauen Phosphorescenz ist die Einhaltung einer $^3/_4$ stündigen Glühdauer unbedingt nötig, denn bei $^1/_2$ stündigem Glühen weist die Masse ein wenig kräftiges Violett auf und nach einer Stunde geht sie von dem heißeren

Teil aus in Gelb bzw. Grün über. Durch nachträgliches Glühen ändert die zu wenig erhitzte Masse ihre violette Phosphorescenz nicht mehr. Läßt man die beiden hellblauen Massen längere Zeit an der Luft liegen, so zerfallen sie und leuchten mehr grünlich. Wir haben demnach sowohl bei allzu langem Glühen, wie bei der Zersetzung ähnliche Farbenänderungen wahrgenommen.

Im elektrischen Ofen konnten wir, obwohl wir den Flammenbogen nur 1—3 Minuten lang einwirken ließen, keine einheitliche Phosphorescenz der ganzen Masse erzielen. Wir wollen jedoch keineswegs bestreiten, daß man bei geeigneten Vorrichtungen zu guten Resultaten gelangt. Jedoch war unser Ofen für diese Zwecke nicht brauchbar. Als Metallzusatz erwies sich für die hellblaue Masse am besten Wismut- und Rubidiumnitrat.

Beimengungen von 0,2 g Mn_2SO_4, 0,1 g Tantalsäure oder 0,1 g Ba Pt Cy_6 zeigten sich nicht vorteilhaft. Ersetzten wir dagegen das $Ca(OH)_2$ zur Hälfte durch Calciumwolframat, so leuchtete die Masse in einem hellgrünen Lichte. Das schönste, kräftigste Grün erzielten wir jedoch dadurch, daß wir in der hellblauen CaSr-Masse das Strontiumcarbonat durch das leichter schmelzende Strontiumoxyd ersetzten. Durch die Kombination der Mischung wurde in diesen Steinen das Abklingen so außerordentlich verzögert, daß sie stundenlang ein helles Licht ausstrahlen, welches das Lesen im Dunkeln möglich machte.

Im Anschlusse hieran seien einige weitere Beobachtungen über die Leuchtsteine noch erwähnt: Die Ähnlicheit zwischen Fluorescenz und Phosphorescenz hat E. Wiedemann zu dem Versuche geführt, den Übergang von Fluorescenz zu Phosphorescenz festzustellen, und es gelang ihm, indem er eine fluorescierende Lösung von Eosin in Gelatine erstarren ließ. Wir versuchten, vorhandene Phosphorescenz durch Eintragen unserer Leuchtmassen in fluorescierende Substanzen, wie Fluorescein-Urannitratlösung oder durch Verreiben mit festen fluorescierenden Körpern, wie z. B. Phenanthren zu verstärken. Auch stark lichtbrechende Flüssigkeiten wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform wurden verwendet. Der Leuchteffekt schien aber nicht davon beeinflußt. Auch in einer Atmosphäre verschiedener Gase, wie Wasserstoff, Kohlendioxyd, Sauerstoff

schienen die Leuchtmassen sowohl bei gewöhnlichem, wie bei vermindertem Druck indifferent, ja selbst mit Sauerstoff abgebenden Substanzen, wie $KClO_3$, $KClO_4$, BaO_2 gemischt und gelinde erwärmt, zeigten sie keine besondere Reaktion. Es ist hierbei zu bemerken, daß das BaO_2 bei der Zersetzung schon an und für sich leuchtet.

Wie wir wiederholt konstatierten, werden die Leuchtmassen durch zu hohe Temperaturen zerstört. Die zunehmende Schnelligkeit der Zersetzung konnten wir deutlich verfolgen, indem wir einen Kalkphosphor in eine leicht schmelzende Legierung von Zinn und Blei, in das bei 417° flüssige Zink und endlich in geschmolzenes Silber eintrugen, dessen Schmelzpunkt bei 900° liegt. Die bei niederer Temperatur violette Phosphorescenzfarbe ging dabei mit steigender Temperatur in Blau und Hellblau und kurz vor dem Auslöschen in Grün über. Ohne Schaden für die Phosphorescenz war es jedoch möglich, den Kalkphosphor 8—10 Stunden lang auf 80°—100° zu erhitzen.

Ein Versuch, phosphorescierende Leuchtmasse mit Hilfe von konzentrierter Natriumsulfidlösung im Einschmelzrohr unter Druck zur Lösung zu bringen, verlief negativ. Auch gelang es uns nicht, einer noch nicht geglühten Leuchtmasse durch Erhitzen im Einschmelzrohr auf ca. 250° während 4—5 Stunden Phosphorescenz zu verleihen, ja selbst ein fertiger Leuchtstein büßte, sowohl im trockenen Zustand, wie mit etwas Wasser versetzt, bei dem erhöhten Druck im Einschmelzrohr seine Leuchtkraft größtenteils ein, so daß wir den schädlichen Einfluß jeglicher Druckwirkung durchaus bestätigen können.

Noch auf einen Punkt müssen wir aufmerksam machen. Bei der Herstellung der Leuchtsteine ergeben sich oft an den Rändern der Tiegel schwarze Massen. Lenard und Klatt[1]) haben anscheinend eine ähnliche Beobachtung gemacht. Jedoch scheint uns die Färbung auf Grund ihrer Untersuchungen anderer Natur gewesen zu sein. Nach unseren Untersuchungen werden die schwarzen Schlacken durch Bildung von Schwefeleisen verursacht, und diese Bildung vollzieht sich hauptsächlich bei Gebrauch von älteren Tiegeln, bei denen die Wandungen

[1]) Ann. Phys. 15, 661 (1904).

schon stark angegriffen sind, bei neueren oder Porzellantiegeln tritt diese nicht oder kaum ein. Darin liegt der Beweis, daß das Eisen vom Tiegelmaterial geliefert wird und als eine Begleiterscheinung aufzufassen ist.

Im weiteren Verlaufe unserer Arbeit führte uns die Tatsache, daß sämtliche Erdalkalien in ihren Sulfiden die Eigenschaft besitzen, zu phosphorescieren, auch zu einer näheren Untersuchung des mit den Erdalkalien in der gleichen Gruppe des periodischen Systems stehenden Magnesiums. Schon früher haben wir darauf hingewiesen, daß das Magnesium als Zusatz zu den Erdalkalien bei der Herstellung von Leuchtsteinen vorteilhaft ist.[1]) Um die Mengenverhältnisse festzustellen, wurde in folgender Mischung

CaO	20 g
S	3 g
K_2SO_4	0,5 g
Na_2SO_4	0,5 g
Li_2CO_3	1 g
Stärke	1 g
$Bi(NO_3)_3$	(0,5 : 100) 1 ccm
Tl_2SO_4	(0,5 : 100) 1 ccm

das Calciumoxyd durch je 5, 10, 15 bzw. 20 g Magnesiumoxyd ersetzt. Dabei zeigte sich, daß ein geringer Gehalt an Magnesiumoxyd das Abklingen etwas verzögert, daß ein höherer Gehalt aber ungünstig wirkt und daß Magnesiumoxyd ohne Calciumoxyd niemals imstande ist, zu phosphorescieren.

Eine Masse, bestehend aus:

MgO	20 g
S	3 g
K_2SO_4	0,5 g
Na_2SO_4	0,5 g
Li_2CO_3	1 g
Stärke	1 g
$Bi(NO_3)_3$	1 ccm (0,5 : 100)
Tl_2SO_4	1 ccm (0,5 : 100),

wurde zu diesem Zwecke nochmals sorgfältig gemischt und in einem neuen Tiegel geglüht. Nur an einzelnen Punkten leuchtete sie und da kaum wahrnehmbar. Durch spektralanalytische Untersuchung konnten wir hier trotzdem noch

[1]) S. a. Walch: Gmelin, Handbuch, 5. Aufl., Bd. I, 8, 180.

Spuren von Calcium nachweisen. Auch mit basischem Magnesiumcarbonat erhielten wir keine Phosphorescenz. Selbst beim Erwärmen des fertigen Produktes, um etwa latente Energie, wie frühere Beispiele zeigten, sichtbar zu machen, war nicht das geringste Leuchten zu bemerken. Fügten wir aber zu 20 g MgO nur 1 g CaO hinzu, so war schon Phosphorescenz nachweisbar. Durch diese Versuche sahen wir, daß es auf diese Weise nicht gelingt, reine Magnesiumleuchtsteine zu erhalten. Ob es aber nicht doch möglich ist, solche darzustellen, wollen wir in Anbetracht der Stellung des Magnesiums im periodischen System nicht ohne weitere Untersuchungen von der Hand weisen.

Wie eben erwähnt, entsteht weder aus dem beständigen MgO, noch auch aus dem Carbonat beim Glühen mit Schwefel und den nötigen Zusätzen ein Leuchtstein.

Verhält sich aber das in derselben Gruppe des periodischen Systems stehende Zink in seiner Sauerstoffverbindung nicht ganz ähnlich? Auch aus Zinkoxyd und Schwefel konnten wir mit den nötigen Zusätzen keinen Leuchtstein herstellen. Trotzdem liefert das Zink, wenn es als auf nassem Wege dargestelltes Zinksulfid vorliegt, einen Luminophor, die bebekannte Sidotsche Blende. — Die Schwierigkeit, phosphorescierende Massen aus Magnesiumverbindungen zu erhalten, müssen wir wohl in einer erschwerten Bildung der Sulfide suchen. In der Literatur finden wir nur wenige Angaben über die Darstellung von Magnesiumsulfid, so eine von Reichel und von Fremy. Die erhaltenen Produkte führten nicht zum gewünschten Ziele.

Es lag ferner noch der Gedanke nahe, analog den Erdalkalisalzen vom Magnesiumsulfit und Magnesiumthiosulfat auszugehen. Aber auch diese Salze ergaben mit den üblichen Metallsalzzusätzen keine Spur von Phosphorescenz.

Beiträge zur Kenntnis des Anthrachinonorthodicarbonsäureanhydrids;

von

C. Willgerodt und **Francesco Maffezzoli.**

Einleitung.

Nach dem Vorgange von Heumann, der vom Phtalsäureanhydrid ausgehend, den Indigo auf synthetischem Wege darstellte, versuchten wir in analoger Weise das Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrid in einen Anthrachinonindigo überzuführen. — Wie wir weiter unten zeigen werden, ist die Darstellung eines solchen nach dieser Synthese nicht ausführbar.

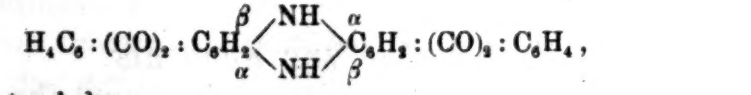
Wohl gelang es, aus dem Anthrachinon-o-dicarbonsäureimid, $H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO)_2:NH$, die Anthrachinon-o-amidocarbonsäure, $H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2(CO_2H)(NH_2)$, herzustellen; das notwendige Glycin konnte aber durch Behandlung derselben mit Monochloressigsäure nicht erhalten werden. — Wenngleich bei der gegenseitigen Einwirkung beider Agentien Salzsäure auftrat, so konnte doch bald festgestellt werden, daß dieselbe durch das bei der Reaktion sich bildende Wasser veranlaßt wird, und daß letzteres durch die Umsetzung von Monochloressigsäure mit Anthrachinon-o-amidocarbonsäure nach folgender Gleichung entsteht:

$$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO_2H)NH_2 + HO_2C.CH_2Cl =$$
$$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO_2H)NH.CO.CH_2Cl + H_2O.$$

Mit verdünnten Alkalien wird Anthrachinon-o-chloracetylamidocarbonsäure in Anthrachinon-o-amidocarbonsäure und Chloressigsäure gespalten. Bei der Kalischmelze tritt ebenfalls zuerst diese Reaktion ein, dann aber entsteht aus der zurückgebildeten aromatischen Säure durch Abspaltung von Kohlensäure ein β-Amidoanthrachinon, das, wie Bohn[1]) ge-

[1]) C.-Bl. **1902**, I, 839, II, 1231; C.-Bl. **1903**, I, 268, 1183; Ber. **36**, 930, 1258, 3410.

zeigt hat, durch weitere Einwirkung von Kaliumhydroxyd in Indanthren,



übergeführt wird.

Nach diesen negativen Erfolgen versuchten wir auf einem anderen Wege zur Darstellung der Anthrachinonglycin-o-carbonsäure zu gelangen; es wurde Antrachinon-o-dicarbonsäureimidkalium mit Monochloressigsäureäthylester behandelt. Es entstand dabei ein Ester von folgender Konstitution:

$$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO)_2:NK + ClCH_2.CO_2.C_2H_5 =$$
$$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO)_2:N.CH_2.CO_2.C_2H_5 + KCl.$$

Die durch Verseifung des Esters mit verdünnten Alkalien erhaltene Säure, $H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO_2H)(CO.NH.CH_2.CO_2H)$, wurde der Oxydation mit Natriumhypochloritlösung unterworfen, um den Glykokollrest, $NH.CH_2.CO_2H$, direkt mit dem Anthrachinon zu verknüpfen. Dieses gelang aber nicht; es trat vielmehr eine Spaltung der Säure in folgender Richtung ein:

$$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO_2H)CO.NH.CH_2.CO_2H) \longrightarrow$$
$$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO_2H)_2,\ H_4C_6:(CO)_2:C_6H_3.CO_2H,$$
$$H_4C_6:(CO)_2:CH_2:(CO_2H)(NH_2).$$

Es konnte somit weder nach der ersten, noch nach der zweiten von uns angewandten Methode Anthrachinonglycin-o-carbonsäure hergestellt werden, und es ist damit bewiesen, daß nach den von uns ausgeführten Versuchen ein Anthrachinonindigo auf Grund der Indigosynthese von Heumann nicht gewonnen werden kann. Wohl aber ist es uns durch diese Untersuchungen gelungen, verschiedene neue Verbindungen aus der Reihe der Anthrachinonderivate darzustellen.

Außer den oben angedeuteten Arbeiten wurden von uns dann weiter noch Kondensationen des Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrids mit Resorcin und Chinaldin ausgeführt, die zu analogen Farbstoffen des Fluoresceins und zu einer dem Chinophtalon analogen Verbindung führten.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

a) Darstellung der o-Xyloyl-o-benzoesäure[1]),

$(CH_3)_2^{(3,4)}:C_6H_3.CO^{(1)}.C_6H_4.CO_2H^{(2)}$.

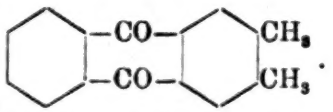
Zum Zweck der Darstellung der vorstehenden Verbindung wurden 100 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid mit 100 g Petroläther (Siedepunkt 60°—70°) übergossen, darauf 100 g Phtalsäureanhydrid in 150 g siedendem o-Xylol gelöst und mit 100 g Petroläther versetzt. Der dadurch entstehende gleichmäßige Brei des Phtalsäureanhydrides wurde dann unter tüchtigem Umschütteln in den das Aluminiumchlorid enthaltenden Kolben eingetragen. Gewöhnlich beginnt die Reaktion sofort von selbst unter starker Salzsäureentwicklung. Ist dies nicht der Fall, so muß der Kolbeninhalt bis zur beginnenden Reaktion erwärmt werden. Sobald dieselbe ihrem Ende zugeht, hat man das Reaktionsgemisch noch so lange auf dem Wasserbade im Sieden zu erhalten, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfindet. Die Dauer der Reaktion beträgt in der Regel 6—12 Stunden. Nach dieser Zeit trägt man unter stetem Umschütteln so lange kleine Wassermengen in das Gemisch ein, bis keine merkliche Einwirkung mehr wahrzunehmen ist. Nach Beendigung der Reaktion gießt man ca. 100 g rohe Salzsäure durch den Kühler in den Kolben, erhitzt zum Sieden und leitet dann Wasserdampf ein, damit Petroläther und unangegriffenes Xylol überdestilliert werden. Tonerde und das noch vorhandene Phtalsäureanhydrid gehen in die wäßrige Salzsäurelösung über, während die o-Xyloyl-o-benzoesäure sich fest und kristallinisch am Boden des Gefäßes ansammelt. Die Säure wird von der Flüssigkeit getrennt, zu ihrer Reinigung mehrmals mit Wasser ausgekocht und endlich durch Auflösen in heißem Ammoniakwasser in ihr Ammoniumsalz übergeführt. Beim Erkalten scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung das Salz vollständig rein aus. Es wird abfiltriert, in Wasser gelöst und alsdann die Säure mit Schwefelsäure frei gemacht.

---

[1]) Ber. 15, 637 und dies. Journ. [2] 41, 7.

Vor der Verarbeitung auf o-Dimethylanthrachinon wurde die trockene Säure bei 120°—125° geschmolzen.

b) Darstellung des o-Dimethylanthrachinons[1]),



1 Teil o-Xyloyl-o-benzoesäure wird in 6 Teilen konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Sobald die Temperatur der Lösung auf 128° gestiegen ist, sucht man dieselbe ca. $^1/_2$ Stunde lang konstant zu erhalten; darauf kühlt man gut ab und gießt die dunkel orangebraune Lösung in eine Schale, neben der unter einer geräumigen Glasglocke eine Schale mit Wasser aufgestellt wird, um die konzentrierte Schwefelsäure allmählich zu verdünnen. In dem Maße, wie die Schwefelsäure sich verdünnt, kristallisiert das o-Dimethylanthrachinon aus; nach 3—4 Tagen ist es vollständig abgeschieden.

Man filtriert es alsdann durch Glaswolle ab und wäscht die hinterbleibende Kristallmasse zuerst mit Wasser und dann mit sehr verdünnter Ammoniaklösung aus. Nach dem Trocknen ist die Verbindung aus Xylol umzukristallisieren.

c) Darstellung der Anthrachinon-o-dicarbonsäure,
$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2(CO_2H)_2$.

Zur Darstellung dieser Säure wurden von K. Elbs[2]) je 3 g Dimethylanthrachinon mit 20—25 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,10 in Einschmelzröhren 4—5 Stunden lang auf 210° bis 220° erhitzt. In den erkalteten Röhren hat sich dann die reine Säure in Form gelber Nadeln ausgeschieden, die nur mit Wasser ausgewaschen zu werden brauchen.

Durch die von uns ausgeführten Versuche wurde bewiesen, daß für die vorgeschriebene Oxydation eine Temperatur von 210°—220° nicht nötig ist, daß dieselbe vielmehr schon bei 180°—190° glatt vonstatten geht.

	Berechnet für $C_{16}H_8O_6$:	Gefunden:
C	64,9	65,18 %
H	2,7	2,94 „.

[1]) Dies. Journ. [2] 41, 6. [2]) Das. 41, 8.

d) Darstellung des Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrids, $H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO)_2O$.

Nach K. Elbs[1]) wird das Anhydrid dieser Dicarbonsäure durch wiederholte Sublimation hergestellt. Eine viel bequemere und ergiebigere Darstellungsweise besteht darin, daß man die Dicarbonsäure in ca. 7—8 Teilen Essigsäureanhydrid löst und $^1/_4$ Stunde lang kocht. Das sich bildende Anhydrid fällt dann sofort aus, da es in Essigsäureanhydrid unlöslich ist. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und nach einander mit Eisessig, verdünnter Essigsäure und schließlich mit Alkohol und Äther ausgewaschen.

Auf diese Weise erhält man das Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrid sofort rein und trocken. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

II. Versuche zur Darstellung eines Anthrachinonindigos.

a) Darstellung des Anthrachinon-o-dicarbonsäureimids, $H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO)_2NH$.

1. Darstellung desselben durch Schmelzen des Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrids mit Rhodanammonium.[2])

1 Teil Anhydrid wurde mit 4 Teilen Rhodanammonium innig verrieben und im Porzellantiegel im Ölbad auf 150° erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt die Masse vom Rande aus zu schmelzen und sich dunkler zu färben. Unter Umrühren wird die Temperatur auf 160° gesteigert und etwa 5 Minuten lang so erhalten. Die Reaktion vollzieht sich dann unter Verflüssigung der ganzen Masse und unter Gasentwicklung. Nach dem Erkalten wird die braunschwarze Schmelze zerkleinert, mit Wasser aufgekocht, abfiltriert und mehrmals mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat ganz klar abläuft. Auf dem Filter bleibt das Imid zurück. Es wird getrocknet und dann aus viel Eisessig umkristallisiert. Zu diesem Zwecke ist 1 Teil Imid mit 150 Teilen Eisessig bis zur vollständigen Lösung aufzukochen, was ca. $^1/_4$ Stunde in Anspruch nimmt.

[1]) Dies. Journ. [2] **41**, 9. [2]) Ber. **19**, 1398.

Die Lösung wird durch ein Faltenfilter in ein vorgewärmtes Becherglas abfiltriert. Das Imid scheidet sich nach längerem Stehen vollständig in schönen, dunkel glänzenden, gut ausgebildeten Blättchen aus.

Bei der Schmelze ist darauf zu achten, daß die Temperatur nicht über 160°—170° steigt. Bei einem Versuche, bei welchem dieselbe zufällig auf 190°—200° gestiegen war, wurden bei der Kristallisation zweierlei Arten von Kristallen erhalten. Neben dem Imid hatten sich schwefelhaltige, weiße, glänzende, schmale Blättchen vom Schmelzp. 118° gebildet, die sich vom Imid durch verdünnte, auf 40°—50° erwärmte Alkalilösung — worin letzteres löslich ist — trennen ließen. Da nur geringe Mengen dieses Nebenproduktes erhalten worden sind, so konnte keine Analyse davon ausgeführt werden. Bei sorgfältig geleiteter Schmelze wurden aus 10 g Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrid 5—5½ g reines Imid erhalten.

2. Darstellung des Imids durch Schmelzen des Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrids mit Harnstoff.

1 Teil Anhydrid wurde mit 3 Teilen Harnstoff in einer Reibschale innig verrieben und wie oben beschrieben, im Porzellantiegel zunächst auf 140° erhitzt. Hierbei schmilzt die Masse, behält aber die ursprüngliche hellgelbe Farbe bei; erst bei allmählicher Steigerung der Temperatur auf 175°—180° bis zur Vollendung der Reaktion — was ungefähr eine Stunde dauert — wird die Masse dunkler und dickflüssiger.

Die weitere Verarbeitung geschieht auf dieselbe Weise, wie bei der Rhodanammoniumschmelze; die Ausbeute ist bei beiden Schmelzen eine gleich gute.

Diese beiden soeben besprochenen Methoden zur Darstellung von Imiden sind bei hoch schmelzenden Säureanhydriden von besonderer Wichtigkeit. Bei Anwendung der direkten Methode, d. h. beim Einleiten von Ammoniakgas in das geschmolzene Anhydrid stellen sich durch Verkohlung der Substanz große Verluste ein.

Das reine Imid stellte braune, glänzende Blättchen dar, die in Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol unlöslich, in Alkohol und Aceton schwer löslich sind; in Eisessig sind sie

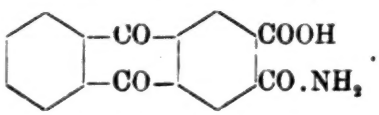
ziemlich, in Pyridin und Nitrobenzol leicht löslich. Aus einer Pyridinlösung fällt das Imid durch Zusatz von Alkohol in schönen Kristallen aus.

Beim Erhitzen des Imids bis 360° wird seine Farbe wohl etwas dunkler, aber eine Verflüssigung tritt selbst bei dieser Temperatur nicht ein.

Stickstoffbestimmung.

	Berechnet für $C_{16}H_7O_4N$:	Gefunden:
N	5,05	5,01 %.

b) Darstellung des Halbamides der -2,3-Anthrachinon-dicarbonsäure,



Bei 40°—50° löst sich das Imid in verdünnten Alkalien unter Bildung des Halbamides der 2,3-Anthrachinondicarbonsäure nach folgender Gleichung auf:

$$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO)_2NH + NaOH =$$
$$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO_2Na)(CO.NH_2).$$

Wird dagegen das Imid mit verdünnten Alkalien lange gekocht, so wird unter Ammoniakentwicklung die Imidgruppe abgespalten und anthrachinon-o-dicarbonsaures Natrium:

$$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2(CO_2Na)_2,$$

gebildet.

Das freie Halbamid der 2,3-Anthrachinondicarbonsäure wurde mit verdünnter Salzsäure in Form von grauen Flocken ausgefällt, abfiltriert, ausgewaschen und aus Eisessig oder Aceton umkristallisiert. Die so gewonnene Säure stellt braune, glänzende, zusammengewachsene Blättchen dar, die oberhalb 340° schmelzen.

c) Darstellung der Anthrachinon-o-amidocarbonsäure,

$$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2(CO_2H)(NH_2).$$

1. Darstellung derselben durch Oxydation des Halbamides der 2,3-Anthrachinondicarbonsäure mit Natriumhypobromit.

Es wurde zunächst das Halbamid der 2,3-Anthrachinondicarbonsäure dadurch erzeugt, daß 2 g Imid in 40 ccm Wasser

und 1 g Natron bei 40°—50° gelöst wurden. Zu der erkalteten Lösung, welche das Natriumsalz der Säure enthält, wurden 20 ccm einer Natriumhypobromitlösung, die aus 6 g Brom, 3 g Natron und 100 g Wasser hergestellt war, tropfenweise hinzugegeben. Bei der Erwärmung auf 80°—85° auf dem Wasserbade färbt sich die Lösung braunorange, und es tritt eine lebhafte Ammoniakentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaktion, die ca. $^1/_4$ Stunde beansprucht, fällt ein blutroter Niederschlag aus, welcher nach dem Erkalten abfiltriert wurde. Beim Ansäuern des Filtrates mit verdünnter Salzsäure fällt unter geringer Kohlensäureentwicklung eine Säure in Form gelber Flocken aus. Dieselbe wurde abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Von den dadurch erhaltenen gelben, glänzenden Nadeln konnte nachgewiesen werden, daß sie Anthrachinon-o-dicarbonsäure waren. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 340°. Zur Bestätigung dafür, daß vorstehende Säure in der Tat vorlag, wurde dieselbe durch Sublimation in ihr Anhydrid verwandelt; weiter wurde noch ihr Silbersalz dargestellt und analysiert.

	Berechnet für $C_{16}H_6O_6Ag_2$:	Gefunden:
Ag	42,35	42,02 %.

Zur Identifizierung des oben erwähnten blutroten Niederschlags wurde derselbe zunächst mit verschiedenen neutralen organischen Lösungsmitteln behandelt, die ihn jedoch nicht zu lösen vermochten. Schließlich wurde konstatiert, daß sich derselbe nur bei anhaltendem Kochen in viel Wasser auflöst. Dies führte zu der Vermutung, daß in ihm das Natriumsalz einer Säure vorlag. Aus diesem Grunde wurde der blutrote Niederschlag mit Salzsäure behandelt, wobei die Farbe von Hochrot in Orangegelb umschlug. Der durch die Säure abgeschiedene Körper konnte durch längeres Kochen in Nitrobenzol gelöst, umkristallisiert und auf diese Weise in gut ausgebildeten orangegelben Nadeln erhalten werden.

Die qualitative Untersuchung des Körpers auf Stickstoff bewies, daß eine Amidosäure vorlag.

Die Ausbeute an Natriumsalz der Amidosäure — bei der Oxydation des Halbamids der 2,3-Anthrachinondicarbonsäure mit Natriumhypobromit — ist eine sehr geringe; ja in manchen Fällen wurde dasselbe überhaupt nicht, sondern nur eine dunkel-

orangebraune Lösung von anthrachinon-o-dicarbonsaurem Natrium erhalten.

Die Ausbeute an jenem Salze hängt wesentlich davon ab, wie lange die bereitete Natriumhypobromitlösung vor ihrer Anwendung gestanden hat. Findet sie nach ihrer Darstellung sogleich Verwendung, so erhält man eine geringe Ausbeute, nach mehrstündigem Stehen des Hypobromids dagegen fällt kein Salz aus.

2. Darstellung der Amidosäure durch Oxydation des Halbamides der 2,3-Anthrachinondicarbonsäure mit Natriumhypochlorit.

Bedeutend glatter verläuft die Reaktion bei Anwendung von Natriumhypochlorit.

Die Natriumhypochloritlösung wurde in der erforderlichen Stärke in der Weise hergestellt, daß das durch eine berechnete Menge von Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickelte Chlor direkt in die Natriumhydroxydlösung eingeleitet wurde.[1]) Das Einleiten des Chlors dauert etwa 1 Stunde; je nachdem man die Hypochloritlösung abwägen oder abmessen will, bestimmt man das Gewicht oder das Volumen der erhaltenen Flüssigkeit. Bei Anwendung von 50 g Kaliumpermanganat, 300—330 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,17 und 100 g Natron, gelöst in 900 ccm Wasser, erhält man nach dem Einleiten des sich entwickelnden Chlors in die Lauge und nach dem Auffüllen derselben auf 1000 ccm eine 5,4-prozent. Natriumhypochloritlösung.

Es wurden nun je 2 g Anthrachinon-o-dicarbonsäureimid und 1 g Natron in 40 ccm Wasser bei 40°—50° gelöst und zu der erkalteten Lösung 10 ccm der vorher bereiteten Hypochloritlösung tropfenweise hinzugegeben. Bei der Erwärmung auf 80°—85° auf dem Wasserbade färbt sich die Lösung dunkelorangerot. Nach Vollendung der Reaktion, die etwa $^1/_4$ Stunde dauert, wurde eine fast quantitative Ausbeute an anthrachinon-o-amidocarbonsaurem Natrium erhalten. Sobald das Reaktionsgemisch erkaltet war, wurde die Säure mit verdünnter Salzsäure unter sehr starker Kohlensäureentwicklung

[1]) Ber. 35, 2754.

frei gemacht und dann, wie bei der ersten Methode gezeigt wurde, gereinigt.

Bei der Verwendung der Natriumhypochloritlösung braucht man die bereitete Lösung nicht sofort zu verarbeiten. Die einmal hergestellte Lösung kann wochenlang nachher zur gedachten Oxydation verwendet werden.

Es liegt also auch hier eine Beobachtung über die verschiedene Oxydationsfähigkeit von Natriumhypobromit- und Natriumhypochloritlösungen in Bezug auf die Hofmannsche Reaktion vor, die übereinstimmt mit der in der Literatur erwähnten.[1])

3. Darstellung der Anthrachinon-o-amidocarbonsäure durch Oxydation des Halbamides der 2,3-Anthrachinondicarbonsäure mit Jodosobenzol.

Wie J. Tscherniac[2]) gezeigt hat, läßt sich Jodosobenzol als Oxydationsmittel mit Vorteil verwenden, um Phtalimid in Anthranilsäure überzuführen.

Auch bei der Oxydation des Halbimides der 2,3-Anthrachinondicarbonsäure zu Anthrachinon-o-amidocarbonsäure mit Jodosobenzol wurden sehr gute Resultate erhalten.

1 g Imid und 1 g Kaliumhydroxyd wurden in 30 ccm Wasser bei 40°—50° gelöst und zu der erkalteten Lösung die berechnete Menge (0,8 g) fein gepulvertes und mit Wasser zu einer Paste verriebenes Jodosobenzol hinzugefügt. Die Reaktion vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade bei 60°—70° beschleunigt. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich dunkler, das Jodosobenzol verschwindet und es tritt ein deutlicher Geruch nach Jodbenzol auf. Schon nach dem Verlauf einer Viertelstunde scheidet sich das blutrote kristallinische Kaliumsalz der Anthrachinon-o-amidocarbonsäure aus. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mehrmals mit Äther extrahiert und so von Jodbenzol befreit. Bei Behandlung der alkalisch reagierenden Lösung mit Salzsäure wurde die Amidosäure unter kräftiger Kohlensäureentwicklung frei gemacht. Auch bei Anwendung

---

[1]) Ber. 35, 2747, 2753. [2]) Das. 36, 218.

des Jodosobenzols als Oxydationsmittel wird die Ausbeute an Amidocarbonsäure quantitativ.

Die Reaktion läßt sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:

$$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO)_2NH + 3\,KOH + C_6H.JO =$$
$$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2(CO_2K)\,NH_2) + C_6H_5.J + K_2CO_3 + H_2O.$$

Die Anthrachinon-o-amidocarbonsäure ist unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Nitrobenzol. Auch in konzentrierter Schwefelsäure ist sie ohne Veränderung löslich und kann aus der Lösung durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt werden. Versetzt man die Kalischmelze der Amidosäure mit Wasser, so erhält man eine dunkelviolett gefärbte Lösung; der dabei verbleibende Rückstand ist von hellgrüner Farbe, die an der Luft in Dunkelblau übergeht (Indanthren). Nach dem Abfiltrieren und Ansäuern der violett gefärbten Lösung wurde ein brauner, flockiger Niederschlag erhalten, der sich unzersetzt sublimieren läßt. Das Sublimat stellt orangefarbige, bei 262° schmelzende Nadeln dar, die in Alkalien mit violetter Farbe löslich sind.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß in dieser Verbindung eine Oxyanthrachinoncarbonsäure vorliegt.

Analyse der Anthrachinon-o-amidocarbonsäure.

	Berechnet für $C_{15}H_9O_4N$:	Gefunden:
C	67,42	67,74 %
H	3,38	3,43 „.

Salze der Anthrachinon-o-dicarbonsäure.

1. Das Ammoniumsalz, $C_{15}H_8O_4NNH_4$, wird durch Lösen der Säure in Ammoniak in der Wärme hergestellt. Die Lösung ist orangegelb gefärbt. Beim Erkalten scheidet sich aus derselben das Ammoniumsalz in schönen, glänzenden, orangefarbigen, kleinen Blättchen aus, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

2. Das Natriumsalz, $C_{15}H_8O_4NNa$, wird durch Kochen der Säure mit einem großen Überschuß von Natronlauge gewonnen. Aus der orangeroten Lösung scheidet es sich beim Erkalten in glänzenden, roten Blättchen aus. Auch das Natriumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich.

Analyse des Natriumsalzes.

Bei mehrstündigem Erhitzen des Salzes im Trockenschrank auf 125°—130° erleidet dasselbe keine Gewichtsverminderung; es ist also kristallwasserfrei.

	Berechnet für $C_{15}H_8O_4NNa$:	Gefunden:
Na	7,95	7,63 %.

3. Das Silbersalz, $C_{15}H_8O_4NAg$, wurde aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes durch Hinzufügen von Silbernitratlösung in Form orangegelber Flocken ausgefällt. Der Niederschlag, bei 130° getrocknet, ergab bei der Analyse folgende Werte.

	Berechnet für $C_{15}H_8O_4NAg$:	Gefunden:
Ag	28,87	28,88 %.

4. Das Baryumsalz, $(C_{15}H_8O_4N)_2Ba$, wurde aus der neutralen Lösung des Ammoninmsalzes durch Versetzen mit Baryumnitratlösung in karminroten Flocken ausgefällt. Nach mehrstündigem Erhitzen desselben im Trockenschrank auf 130° wurde es analysiert.

	Berechnet für $(C_{15}H_8O_4N)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	20,52	20,43 %.

Auch die erhaltenen Salze der Anthrachinon-o-amidocarbonsäure mit Lithium, Magnesium, Calcium, Kupfer, Eisen und Blei sind sämtlich gefärbt, und zwar das Lithium- und Magnesiumsalz rot, das Calciumsalz orangerot, das Kupfersalz braun, das Eisensalz orangebraun und das Bleisalz orangerot.

Bemerkenswert ist, daß das Lithiumsalz in Wasser leicht löslich ist.

Salze der Anthrachinon-o-amidocarbonsäure mit Säuren konnten auf keine Weise erhalten werden.

Acetylderivat der Anthrachinon-o-amidocarbonsäure, $H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2(CO_2H)(NH.CO.CH_3)$.

Kocht man die Säure 10 Minuten lang mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid, so scheidet sich beim Erkalten die Acetylverbindung kristallinisch aus. Dieselbe stellt, aus Alkohol umkristallisiert, gelbe Nadeln dar, welche den Schmelzpunkt 248° zeigen.

Diese Acetylverbindung bildet als Säure mit Alkalien Salze, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Bei längerem

Stehen der alkalisch reagierenden Salzlösung tritt Verseifung des Acetylderivates ein, und es fällt das Alkalisalz der ursprünglichen Anthrachinon-o-amidocarbonsäure aus.

Analyse der Acetylverbindung.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}O_5N$:	Gefunden:
C	66,02	65,75 %
H	3,55	3,89 „.

Versuche zur Darstellung der Anthrachinonglycin-o-carbonsäure,

$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2(CO_2H)(NH.CH_2.CO_2H)$.

Zur Darstellung des Glycins wurde die Amidosäure zunächst mit einem Überschuß von Monochloressigsäure $^1/_2$ Stunde lang gekocht, wobei sie unter Salzsäureentwicklung in Lösung ging; die Farbe der Lösung wurde dabei immer dunkler. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser behandelt, die ausfallende feste Verbindung abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Da sich dieselbe in verdünnten Alkalien leicht löste, so konnte die ursprüngliche Anthrachinon-o-amidocarbonsäure nicht mehr vorliegen. Beim Stehenlassen solcher Lösungen scheidet sich jedoch ein roter Niederschlag aus, der als ein Alkalisalz der Amidosäure erkannt wurde. Da in der entstandenen neuen Verbindung Chlor nachgewiesen werden konnte, so war damit der Beweis geliefert, daß die Reaktion nicht in dem gewünschten Sinne vor sich gegangen war; es wurde vielmehr konstatiert, daß sich unter Wasserabspaltung die Anthrachinon-o-chloracetylamidocarbonsäure, $H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2(CO_2H)(NH.CO.CH_2Cl)$ gebildet hatte.

Das erhaltene, mehrmals aus Nitrobenzol umkristallisierte Produkt stellt mikroskopisch kleine, dunkelorange gefärbte Kristalle dar, die bei 350° schmelzen.

	Berechnet für $C_{17}H_{10}O_5NCl$:	Gefunden:
Cl	10,33	10,08 %.

Bei einem zweiten Versuche, die Anthrachinonglycin-o-carbonsäure zu erhalten, der mit der berechneten Menge von Monochloressigsäure in Nitrobenzol als Lösungsmittel ausgeführt wurde, konnte kein anderes Resultat erzielt werden.

Auch Versuche, die mit Monochloressigsäureäthyl- und -amylester angestellt wurden, blieben resultatlos.

Darstellung eines Anthrachinon-o-dicarbonsäureimidkaliums, $H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO)_2:NK$.

1. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde zunächst 1 g feinpulverisiertes Anthrachinon-o-dicarbonsäureimid in ca. 250 g Amylalkohol bei Siedhitze gelöst und zu der filtrierten Lösung Kaliumhydroxyd, gelöst in Amylalkohol, hinzugefügt, bis das Gemisch schwach alkalisch reagierte. Hierbei fällt das Imidkalium in graubraunen Flocken aus. Es wurde nach einiger Zeit abfiltriert, mit absolutem Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet.

2. Um die großen Mengen von Amylalkohol, die nach der ersten Darstellungsmethode nötig sind, zu vermeiden, wurde auf folgende Weise gearbeitet:

1 g Anthrachinon-o-dicarbonsäureimid wurde in 40 g Pyridin unter Erwärmen gelöst und mit dem gleichen Volumen absol. Alkohol versetzt. Darauf wurde Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol gelöst und diese Lösung in die erstere eingetragen; das ausgefällte Imidkalium wird wie bei der ersten Darstellungsmethode weiter verarbeitet.

Das trockene Imidkalium stellt ein braungraues Pulver dar, welches in Wasser bei 40°—50° unter Bildung des Kaliumsalzes des Halbamides der 2,3-Anthrachinondicarbonsäure löslich ist. Die Umsetzung mit Wasser ist die folgende:

$$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO)_2:NK + H_2O =$$
$$H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2(CO_2K)(CO.NH_2).$$

Darstellung des Anthrachinon-o-dicarbonsäureimidessigsäureäthylesters, $H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2:(CO)_2:N.CH_2.CO_2.C_2H_5)$.

Wird 1 Teil der fein zerriebenen Imidkaliumverbindung mit 5 Teilen Monochloressigsäureäthylester versetzt und die Mischung im Ölbad 3 Stunden lang auf 150°—160° erhitzt, so entsteht obige Verbindung neben Chlorkalium.

Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Äther von dem überschüssigen Chloressigsäureäthylester und sodann mit Wasser von dem gebildeten Chlorkalium befreit. Der Rückstand wurde aus Eisessig umkristallisiert. Die Verbindung scheidet sich dabei nach längerem Stehen in Form

von glänzenden Blättchen ab, die in Alkohol schwer, in Aceton, Benzol, Toluol, Xylol ziemlich leicht und in Eisessig sehr leicht löslich sind. Schmelzp. 241°—242°.

	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_8N$:	Gefunden:
N	3,85	4,04 %.

Darstellung des Halbessigsäureamids der 2,3-Anthrachinondicarbonsäure, $H_4C_6:(CO)_2:C_6H_2(CO_2H)(CO.NH.CH_2.CO_2H)$.

Zum Zwecke der Gewinnung dieser Säure muß man den oben beschriebenen Ester mit der berechneten Menge Natron versetzen und auf dem Wasserbade bei 40°—50° bis zur völligen Lösung erwärmen. Es tritt dabei Verseifung und gleichzeitig eine Wasseraufnahme ein.

Zur Darstellung der freien Säure wurde die erkaltete, klare Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es entsteht dabei ein Niederschlag, der nach längerem Stehen abfiltriert, ausgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert wurde. Man erhält so silberglänzende Blättchen, die in Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Chloroform unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht und in Eisessig leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 313°—314°.

	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_7N$:	Gefunden:
C	61,17	61,54 %
H	3,12	3,42 „.

Das Silbersalz des Halbessigsäureamides der 2,3-Anthrachinondicarbonsäure wurde aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes durch Versetzen mit Silbernitratlösung in hellgrauen Flocken ausgefällt. Nach mehrstündigem Erhitzen desselben im Trockenschrank auf 130° wurde es analysiert.

	Berechnet für $C_{18}H_9O_7NAg_2$:	Gefunden:
Ag	38,09	37,76 %.

Versuche zur Darstellung der Anthrachinonglycino-carbonsäure, durch Oxydation des Halbessigsäureamides der 2,3-Anthrachinondicarbonsäure mit Natriumhypochlorit.

Das Halbessigsäureamid der 2,3-Anthrachinondicarbonsäure wurde mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd in

Wasser aufgelöst und darauf mit der erforderlichen Menge von Natriumhypochloritlösung oxydiert. Während dieser Operation wird die Farbe des Gemisches, wenn man dasselbe auf einem Wasserbade erwärmt, immer dunkler, und sobald die Temperatur von 80°—85° erreicht ist, fällt das Natriumsalz der Anthrachinon-o-amidocarbonsäure in geringer Menge aus. Während des ganzen Prozesses, der eine Viertelstunde dauerte, konnte das Auftreten von Ammoniakgas nicht beobachtet werden. Nach dem Abfiltrieren wurde das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei unter geringer Kohlensäureentwicklung ein orangegelber Niederschlag entsteht. Das Natriumsalz der Anthrachinon-o-amidocarbonsäure, das auf dem Filter zurückgeblieben war, wurde durch Überführung in die freie Säure erkannt.

Bei der Prüfung auf Stickstoff in der aus dem Filtrate isolierten Säure wurde dieselbe als stickstofffrei erkannt. Damit wurde bewiesen, daß ein Glycin nicht entstanden ist. Die gebildete Säure war vielmehr der Hauptmenge nach eine Dicarbonsäure, die noch einen kleinen Teil einer Monocarbonsäure enthielt. Der Beweis hierfür wurde folgendermaßen erbracht.

Nach wiederholter Sublimation des Gemisches war nur noch ein geringer Teil desselben in sehr verdünntem Ammoniak löslich. Der gelöste Teil wurde wiederum mit Salzsäure ausgefällt; derselbe erwies sich nach abermaliger vorsichtiger Sublimation als eine Monocarbonsäure vom Schmelzp. 281° bis 282°. Der größere, in verdünntem Ammoniak unlösliche Teil wurde in verdünnter Natronlauge in der Wärme gelöst, darauf mit Salzsäure gefällt und bei weiterer Untersuchung, bei der sich ein Anhydrid ergab, als Anthrachinon-o-dicarbonsäure erkannt. Dafür, daß dieselbe wirklich vorlag, sprechen Farbe, Löslichkeit, Kristallform und Schmelzpunkt (340°) der aus Essigsäure gewonnenen Kristalle.

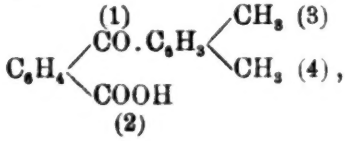
Aus den angegebenen Spaltungsstücken läßt sich entnehmen, daß die Oxydation des Halbessigsäureamids der 2,3-Anthrachinondicarbonsäure in der Weise vor sich geht, wie es in der Einleitung durch Formeln bereits klargelegt worden ist.

Strukturnachweis der Anthrachinon-o-amidocarbonsäure.

Es erübrigt nun noch, den Nachweis zu führen, welche Stellungen die Carboxyl- und Amidogruppe in der Anthrachinon-o-amidocarbonsäure einnehmen.

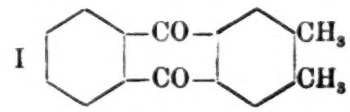
K. Elbs, der das Dimethylanthrachinon, von welchem alle bisher in dieser Arbeit beschriebenen neuen Verbindungen abstammen, zuerst hergestellt hat, stützt seine Annahme, daß sich die beiden Methylgruppen in 2,3-Stellung befinden, auf folgende Tatsachen[1]):

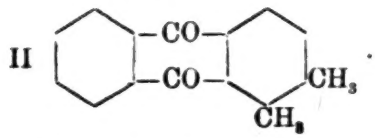
F. Meyer[2]) hat für die Xyloyl-o-benzoesäure nachgewiesen, daß ihr die Konstitution:



zukommt.

Durch Wasserabspaltung könnten daraus, der Theorie nach, zwei o-Dimethylanthrachinone entstehen:





Formel I ist von vornherein die wahrscheinlichere, weil sie die Kondensation unter Abtrennung eines Wasserstoffatoms, das in p-Stellung zu einer Methylgruppe steht, vorausgesetzt, wie dieselbe bei allen ähnlichen Vorgängen, wenn ein solches Wasserstoffatom vorhanden ist, vor sich geht.

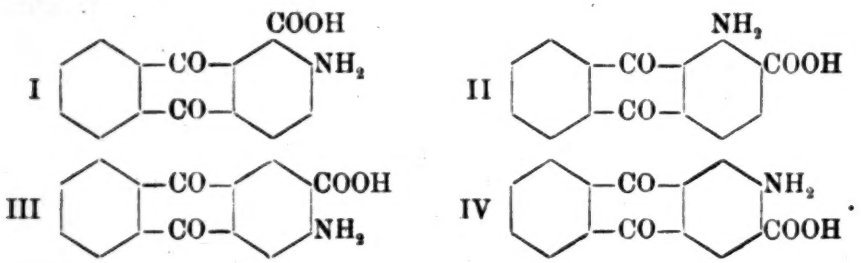
Würde sich eine Verbindung der Formel II bilden, so müßte ein Wasserstoffatom austreten, das zu der einen Methylgruppe in Orthostellung steht.

Entscheidend für die Formel I erscheint indessen die Tatsache, daß das o-Dimethylanthrachinon mit Ammoniak und Zinkstaub glatt zu o-Dimethylanthracen reduziert wird. Eine derartige Reduktion ist nur mit solchen Anthrachinonen ausführbar, welche keine Methylgruppe in Orthostellung zu einer Carbonylgruppe haben. Wenn dies aber der Fall ist, so erhält man wasserstoffärmere Kondensationsprodukte.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **41**, 8. [2]) Ber. **15**, 637.

Von uns ist nun aber der Stellungsnachweis für die Anthrachinon-o-amidocarbonsäure in folgender Weise ganz direkt geführt worden. Ehe wir zu der Beweisführung übergehen, sei jedoch noch bemerkt, daß theoretisch folgende vier Formeln, von denen III und IV zusammenfallen, möglich sind:



Wird das Silbersalz der Amidosäure erhitzt, so wird unter Kohlensäureabspaltung ein in orangeroten Nadeln kristallisierendes Sublimat vom Schmelzp. 302° erhalten. Schmelzpunkt und Kristallform dieser Verbindung sprechen dafür, daß in ihr das β-Amidoanthrachinon vorliegt. Hieraus folgt, daß die Formel II für die Konstitution der Anthrachinon-o-amidocarbonsäure ausgeschlossen ist.

Nach dieser Beweisführung war noch zu entscheiden, ob der Säure die Formel I oder III zukommt. Um dies festzustellen, mußte die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt werden, was auf folgende Weise geschah.

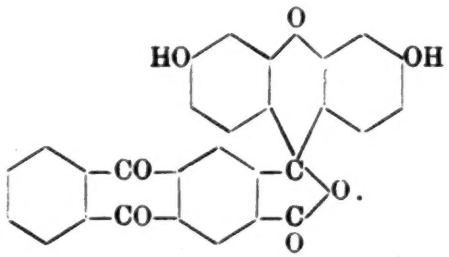
Die feinpulverisierte Amidosäure wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge sehr fein gepulverten Natriumnitrits diazotiert. Nach 12 stündigem Stehen des Reaktionsgemisches bei gewöhnlicher Temperatur hatte sich die Reaktion vollzogen, und beim Eingießen der Lösung in kochenden absoluten Alkohol wurde die Diazogruppe durch Wasserstoff substituiert. Die entstandene Monocarbonsäure wurde aus der alkoholischen Lösung mit Wasser in Form brauner Flocken ausgefällt, aus Alkohol umkristallisiert und vorsichtig sublimiert. Bei zu rascher Sublimation wird ein Teil der Säure unter Kohlensäureabspaltung zu Anthrachinon umgesetzt, das sich durch Lösen der Säure in verdünntem Ammoniak leicht beseitigen läßt. Bei ganz langsamer Sublimation wird jedoch ein fast vollkommen reines, in Ammoniak lösliches Produkt in Form von gelben Nadeln

erhalten, das durch den Schmelzp. 281°—282°, durch seine Farbe, Kristallform und durch die Löslichkeit in essigsaurem Natrium als β-Anthrachinonmonocarbonsäure erkannt wurde. Diese Säure wird weiter noch durch die Eigenschaft gekennzeichnet, daß sie in einem Überschuß von Natronlauge in Form ihres Natriumsalzes unlöslich ist.[1])

Schließlich sei noch bemerkt, daß die erhaltene Säure identisch ist mit jener, die bei der Oxydation des Halbessigsäureamides der 2,3-Anthrachinondicarbonsäure entsteht.

Auf Grund dieser Tatsachen ist es nachgewiesen, daß auch die oben gegebene Formel I nicht in Betracht kommen kann; es ist somit für die Anthrachinon-o-amidocarbonsäure nur die Formel III zulässig, in der die Substituenten die 2,3-Stellung einnehmen.

III. Darstellung eines Anthrachinonfluoresceins,



5 g Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrid wurden mit 5 g Resorcin in einer Reibschale innig verrieben und in einem Porzellantiegel im Ölbad auf 150° erwärmt. Sobald die Masse zusammenschmilzt, werden 2 g geschmolzenes, fein pulverisiertes Zinkchlorid in die Schmelze eingetragen. Bei Steigerung der Temperatur auf 180°—190° wird das Gemisch immer dunkler und nimmt schließlich eine dunkelbraune Farbe an. Wenn nach Verlauf von etwa 5—6 Stunden die Masse fast gänzlich erstarrt ist, wird der Prozeß unterbrochen. Die Schmelze wird dann fein pulverisiert und mit kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure vom Zinkchlorid und dem noch vorhandenen Resorcin befreit. Die Hauptmasse des entstandenen Harzes wird mit kochendem Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol entfernt, und man erhält so das Rohprodukt als

[1]) Beilstein, II. Bd., S. 1940.

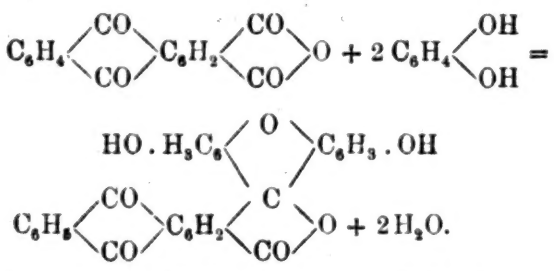
braunes Pulver. Um es weiter zu reinigen, wird es mehrmals in verdünnter Natronlauge gelöst, abfiltriert und wieder mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Es stellt dann eine braungelbe Masse vor, die sich in Alkalien mit kirschroter Farbe löst. Um die entstandene Verbindung ganz rein zu erhalten, wurde die Methode von Baeyer[1]) zur Reinigung des gewöhnlichen Fluoresceins benutzt. Diese Reinigung beruht darauf, frisch ausgefälltes Fluorescein in Äther zu lösen und dadurch von den Verunreinigungen zu trennen. Auch das frischgefällte Anthrachinonfluorescein löst sich sehr leicht in Äther. Dampft man den Äther von der zuerst gewonnenen Lösung ab und bringt den Rückstand wiederum in alkalische Lösung, aus der man zum zweitenmale das Anthrachinonfluorescein ausfällt, so löst es sich abermals in Äther und kann aus der ätherischen Lösung durch Zusatz von etwas Alkohol in Form eines gelben, kristallinischen Pulvers erhalten werden. Bei der Ausführung dieser Arbeiten darf nicht mehr als etwa $^1/_2$ g des Rohproduktes auf einmal verarbeitet werden. Nimmt man mehr Substanz, so bilden sich aus dem Äther und den Verunreinigungen Emulsionen, welche die Trennung des Hauptproduktes von seinen Verunreinigungen erschweren. Das nach der Reinigung erhaltene kristallinische, gelbe Pulver wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert. Es stellt alsdann gelbliche, gut ausgebildete Nadeln dar, die in Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol unlöslich, in Äther ziemlich löslich, in Alkohol, Eisessig löslich und in Nitrobenzol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt derselben liegt oberhalb 380°.

Das Anthrachinonfluorescein ist in Alkalien sehr leicht löslich. Die Lösung ist in konzentriertem Zustande dunkelkirschrot und ohne Fluorescenz. Bei der Verdünnung wird sie rötlichgelb und zeigt dabei eine sehr schwache rote Fluorescenz. Das Anthrachinonfluorescein wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren als gelber, flockiger Niederschlag ausgefällt.

Die Reaktionsgleichung, nach welcher die Bildung des Anthrachinonfluoresceins vor sich geht, läßt sich auf Grund der Entstehung des gewöhnlichen Fluoresceins in folgender Weise ausdrücken:

---

[1]) Ann. Chem. 183, 4.



	Berechnet für $C_{28}H_{14}O_5$:	Gefunden:
C	72,72	73,02 %
H	3,06	3,40 „.

Salze des Anthrachinonfluoresceins.

Das Anthrachinonfluorescein verhält sich wie eine schwache Säure, bildet jedoch mit alkalischen Erden noch gut kristallisierende Salze, die sämtlich aus dem Ammoniumsalz durch doppelte Umsetzung erhalten werden können.

Das Ammoniumsalz, $C_{28}H_{12}O_7(NH_4)_2$, wurde in der Weise dargestellt, daß die Säure mit Ammoniakgas gesättigt wurde. Dies wurde folgendermaßen ausgeführt:

Über eine Kristallisierschale, welche zu $^1/_3$ mit konzentrierter Ammoniaklösung gefüllt war, wurde ein Filter aus starkem Papier gelegt, auf diesem das Anthrachinonfluorescein in einer dünnen Schicht ausgebreitet und das Ganze mit einem Trichter überdeckt. Die gelben Kristalle des Anthrachinonfluoresceins nehmen sehr bald eine dunklere Färbung an und sind nach 2 Tagen in das Ammoniumsalz umgewandelt. Das Ende der Reaktion ist leicht daran zu erkennen, daß sich eine Probe des Produktes in Wasser vollständig auflöst.

Das Ammoniumsalz des Anthrachinonfluoresceins ist sehr unbeständig; es gibt beim Stehen an der Luft schon nach einigen Tagen eine beträchtliche Menge von Ammoniak unter Rückbildung des freien Anthrachinonfluoresceins ab, was daran erkannt wird, daß die Verbindung immer mehr und mehr in Wasser unlöslich wird.

Silbersalz, $C_{28}H_{12}O_7Ag_2$.

Eine Lösung von Silbernitrat gibt mit dem Ammoniumsalz des Anthrachinonfluoresceins einen karminroten Niederschlag, welcher sich bei 120° vollständig trocknen läßt.

	Berechnet für $C_{28}H_{12}O_7Ag_2$:	Gefunden:
Ag	31,95	31,72 %.

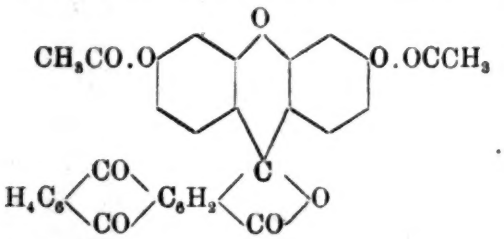
Das Baryumsalz wird aus der Ammoniumlösung des Anthrachinonfluoresceins durch Fällung mit Baryumchlorid hergestellt. Arbeitet man bei Siedehitze, so scheidet sich das Baryumsalz in Form braunroter Blättchen aus. Dasselbe ist in kochendem Wasser schwer löslich.

Das Calciumsalz wird ganz analog dem Baryumsalz mit Calciumchlorid gewonnen. Es bildet kleine, braunrote, glänzende Blättchen, die in Wasser löslich sind.

Das Magnesiumsalz, mit Magnesiumchlorid dargestellt, bildet orangerote Blättchen, die in Wasser schwer löslich sind.

Das Bleisalz, mit Hilfe von Bleiacetat erhalten, bildet einen karminroten, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Diacetylanthrachinonfluorescein,



Zur Darstellung der Diacetylverbindung wird 1 Teil Anthrachinonfluorescein mit 5—6 Teilen Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler auf 140° erhitzt, so daß die Flüssigkeit in gelindem Sieden bleibt. Sobald alles gelöst ist und eine herausgenommene Probe, mit Alkohol versetzt, Kristalle abscheidet, die in verdünntem Ammoniak unlöslich sind, ist die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten wird das Produkt kristallinisch ausgeschieden; zu seiner vollständigen Reinigung muß man es mehrmals aus Eisessig umkristallisieren. Nach längerem Stehen der essigsauren Lösung scheidet sich die Diacetylverbindung in kleinen, schwachgelb gefärbten Nadeln aus, welche bei 259°—260° schmelzen. In Aceton, Toluol, Xylol, Chloroform und Eisessig ist es löslich, in Alkohol und Benzol dagegen unlöslich.

Das Diacetylanthrachinonfluorescein ist in Alkalien unlöslich. Beim Kochen mit Alkalien wird es zerlegt, in wäßriger Lösung langsam, in alkoholischer dagegen rasch. Es zerfällt dabei in seine Komponenten Essigsäure und Anthrachinonfluorescein, welches sich in überschüssigen Alkalien

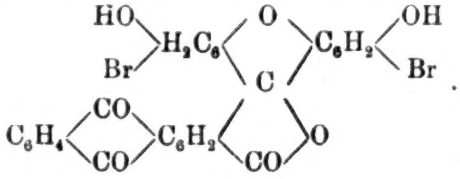
mit kirschroter Farbe auflöst und durch Ausfällen mit Säuren wieder leicht in reinem Zustande erhalten werden kann.

Beim Behandeln des Diacetyl-Anthrachinonfluoresceins mit konzentrierter Schwefelsäure wird die Essigsäure ebenfalls schon in der Kälte abgespalten, und die aus der Schwefelsäurelösung durch Wasser ausgefällte Verbindung löst sich mit kirschroter Farbe in Alkalien auf.

Durch kochende konzentrierte Salzsäure läßt sich die Diacetylverbindung nicht verändern.

	Berechnet für $C_{32}H_{18}O_9$:	Gefunden:
C	70,32	70,03 %
H	3,32	3,57 „.

Dibromanthrachinonfluorescein,



Wenn man auf das Anthrachinonfluorescein eine gewisse Zeit lang Bromdämpfe einwirken läßt, so erhält man in überwiegender Menge ein Dibromderivat. Die Ausführung geschieht in der Weise, das man auf das auf einem Uhrglas in dünner Schicht ausgebreitete, pulverisierte Anthrachinonfluorescein in einem Exsikkator 3—4 Stunden lang Bromdämpfe einwirken läßt. Die Farbe schlägt dabei von Gelb in Braunrot um; das so erhaltene Dibromderivat wird zur Entfernung der entstandenen Bromwasserstoffsäure mit Wasser gekocht und nach dem Trocknen aus Nitrobenzol umkristallisiert. Nach 3—4 tägigem Stehen kristallisiert es in harten, roten Krusten aus, die in Benzol, Toluol, Xylol unlöslich, in Aceton, Eisessig löslich und in Alkohol, Nitrobenzol sehr leicht löslich sind. Das Dibromanthrachinonfluorescein schmilzt unter Zersetzung bei 313°.

	Berechnet für $C_{28}H_{12}O_7Br_2$:	Gefunden:
Br	25,80	25,72 %.

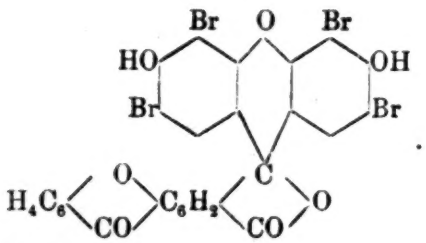
Das Dibromanthrachinonfluorescein löst sich in Alkalien mit roter Farbe auf. Sehr verdünnte Lösungen zeigen eine ganz schwache rötliche Fluorescenz. Die neutrale Ammonium-

salzlösung des Dibromproduktes gibt mit Metallsalzen Niederschläge, die sämtlich intensiv gefärbt sind. Die Baryum-, Calcium-, Silber-, Blei- und Kupfersalze bilden sämtlich in Wasser unlösliche Niederschläge. Alle sind gefärbt und zwar:

Das Baryumsalz karminrot, das Calciumsalz braunrot, das Silbersalz violettrötlich, das Bleisalz karminrot und das Kupfersalz ziegelrot.

Von allen diesen Salzen unterscheidet sich das Magnesiumsalz, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Die Farbe desselben ist karminrot.

Tetrabromanthrachinonfluorescein,



Zum Zwecke der Darstellung vorstehender Verbindung löst man 1 Mol. Anthrachinonfluorescein in Alkohol und gibt zu dieser Lösung unter Kühlung die berechnete Menge Brom. Das entstandene Tetrabromprodukt wird nach einigem Stehen aus der alkoholischen Lösung mit Wasser ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren der roten Flocken werden dieselben getrocknet. Sie sind auf keine Weise kristallisiert zu erhalten. Das trockene Tetrabromanthrachinonfluorescein stellt ein hellrotes Pulver dar, welches in Benzol, Toluol, Xylol unlöslich und in Alkohol, Aceton, Eisessig, Nitrobenzol leicht löslich ist; es schmilzt unter Zersetzung bei 367°.

Auf Grund der großen Analogie dieses Produktes mit dem gewöhnlichen Tetrabromfluorescein kann auch für das Tetrabromanthrachinonfluorescein die oben gegebene Formel angenommen werden.

	Berechnet für $C_{28}H_{10}O_5Br_2$:	Gefunden:
Br	41,13	41,02 %.

Das Tetrabromanthrachinonfluorescein löst sich in Alkalien mit karminroter Farbe auf. Sehr verdünnte Lösungen zeigen eine ganz schwach rötliche Fluorescenz.

Das neutrale Ammoniumsalz bildet mit Metallsalzlösungen intensiv gefärbte Salze, wovon wiederum nur die Magnesiumverbindung in Wasser ziemlich leicht löslich ist.

Das Calciumsalz ist ein rein karminroter, kristallinischer Niederschlag. Die Blei-, Silber- und Kupfersalze stellen rotviolette Niederschläge vor.

Die Alkalisalze des Anthrachinonfluoresceins, sowie die des Di- und Tetrabromderivates desselben sind Farbstoffe, die eine große Affinität zu animalischen Fasern besitzen. Besonders wird Seide durch das Tetrabromanthrachinonfluorescein schön karminrot gefärbt. Das Dibromderivat dagegen färbt Seide orange mit einem Stich ins Rote. Das Anthrachinonfluorescein gibt auf Seide eine gelbe Färbung.

Die neutrale oder durch verdünnte Essigsäure schwach angesäuerte Flotte erscheint nach der Färbung vollständig ausgezogen. Sämtliche Farbstoffe sind wasserecht und ziemlich lichtbeständig.

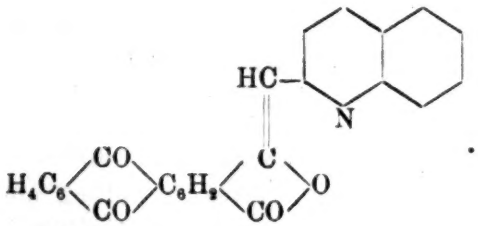
Bei der spektroskopischen Untersuchung dieser Farbstoffe wurde folgendes gefunden:

I. Wäßrige Ammoniumsalzlösungen zeigen bei genügender Verdünnung (0,007 g $^0/_{00}$) einen einzelnen Absorptionsstreifen.

II. Die äthylalkoholischen Ammoniumsalzlösungen liefern ein Absorptionsspektrum, welches aus einem stärkeren Streifen (Hauptstreifen) und aus einem schwachen Streifen (Nebenstreifen) besteht. Der Nebenstreifen ist ziemlich schwach, so daß er nur bei einer größeren Konzentration der Lösung (0,03 g $^0/_{00}$) sichtbar ist.

		Hauptstreifen	Nebenstreifen
Wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes.	Anthrachinonfluorescein	506 $\mu\mu$	— —
	Dibromanthrachinonfluorescein	519 $\mu\mu$	— —
	Tetrabromanthrachinonfluorescein	533 $\mu\mu$	— —
Äthylalkoholische Lösung des Ammoniumsalzes	Anthrachinonfluorescein	512 $\mu\mu$	484 $\mu\mu$
	Dibromanthrachinonfluorescein	525 $\mu\mu$	491 $\mu\mu$
	Tetrabromanthrachinonfluorescein	539 $\mu\mu$	500 $\mu\mu$

IV. Kondensationsprodukt des Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrids mit Chinaldin,



3 g feinpulverisiertes Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrid wurden in einem Porzellantiegel mit 4 g Chinaldin erhitzt. Sobald die Temperatur auf 130° gestiegen war, wurde 1 g vorher geschmolzenes und dann nach dem Festwerden feinpulverisiertes Zinkchlorid hinzugegeben und die Temperatur auf 180°—190° gesteigert. Nach 2 Stunden ist die Reaktion der dunkelbraun gewordenen Masse beendet. Die Schmelze wird darauf fein gepulvert, mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure gekocht, wobei Zinkchlorid und überschüssiges Chinaldin in Lösung geht.

Nach längerem Auswaschen mit kochendem Wasser wird die rückständige Masse mit verdünnter Natronlauge digeriert, wobei bei 60°—70° das unveränderte Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrid in Lösung geht und die neuentstandene Verbindung zurückbleibt. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen repräsentiert dieselbe ein amorphes Pulver. Nach 3—4 maligem Umkristallisieren dieses Produktes aus Nitrobenzol wird das Reaktionsprodukt in Form von gelben, mikroskopisch kleinen Nadeln erhalten, die in Äther, Alkohol, Benzol, Toluol und Xylol schwer löslich sind und unterhalb 380° weder ihre Farbe verändern, noch schmelzen.

Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit gelber Farbe ohne Veränderung auf; auf Zusatz von Wasser fällt das Produkt in gelben Flocken aus. Bei der Kalischmelze wird der Chinolinring abgespalten, und es entwickelt sich infolgedessen ein starker Chinolingeruch.

Wird der Körper mit Natronlauge und Zinkstaub gekocht, so entsteht eine grüngefärbte Lösung. Die Bildung des Kondensationsproduktes aus dem Anhydrid und Chinaldin ist aus der oben gegebenen Formel leicht zu ersehen.

	Berechnet für $C_{26}H_{18}O_4N$:	Gefunden:
C	77,41	77,13 %
H	3,22	3,53 „
N	3,47	3,75 „.

Am Schlusse unserer Arbeit bemerken wir, daß dieselbe schon im Jahre 1904 ausgeführt wurde.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

I. Über das Ditolylmethan aus Formaldehyd und Toluol;

von

O. Fischer und **H. Gross.**

Wie vor kurzem mitgeteilt wurde[1]), gelang es, die Methoden zur Darstellung des Ditolylmethans aus Formaldehyd (Methylal, Paraformaldehyd) erheblich zu verbessern, so daß man jetzt mit Leichtigkeit diese Substanz darstellen kann. Dieses Ergebnis war das Resultat zahlreicher Versuche, die unter verschiedenen Bedingungen angestellt wurden — Versuche, die ausführlich in der Dissertation von Hrn. Dr. Hans Gross (Erlangen 1910) beschrieben sind. Es erübrigt sich, hierauf näher einzugehen, zumal die Methode, die die beste Ausbeute liefert, dort beschrieben ist. Wie dort angegeben, erhält man aus 100 g Methylal bzw. Paraformaldehyd und 250 g Toluol 100—110 g reines Ditolylmethan, dabei bleibt fast ebensoviel eines über 300° destillierenden Rückstandes. Letzterer bildet nach dem Erkalten eine salbenartige Masse, die beim längeren Stehen immer zäher wird. Wurde ein Teil dieses Produktes weiterer Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen, so ging zunächst ein helles dickes Öl von stark blauer Fluorescenz, später ein sehr zähes gelblichgrünes Produkt von grünlicher Fluorescenz über, und erhitzte man über 400°, so wurden in geringer Menge grünliche Produkte übergetrieben, die sich

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 555 (1909).

teilweise zu gelblichen Kristallen im Halse der Retorte verdichteten. Auch das dicke zähe Öl scheidet bei längerem Stehen gelbliche Kristalle aus; diese gelblichen festen Massen erwiesen sich nach geeigneter Reinigung durch Abpressen und Umkristallisieren als β-Methylanthracen. Die zunächst mit Petroläther gewaschenen öldurchtränkten Kristalle wurden mehreremale aus Eisessig kristallisiert und hierauf der Sublimation unterworfen, wobei fast farblose, bei 203° (unkorr.) schmelzende Blättchen von grünlichblauer Fluorescenz erhalten wurden. Dieselben wurden durch Oxydation in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromtrioxyd in β-Methylanthrachinon vom Schmelzp. 175° übergeführt und dadurch identifiziert mit dem bekannten Chinon. Die Entstehung dieser geringen Menge von β-Methylanthracen hat nichts Überraschendes, da bekanntlich nach J. Weiler das Ditolylmethan durch Hitze β-Methylanthracen liefert.

Die bei der Destillation der Nebenprodukte des Ditolylmethans bei gewöhnlichem Druck erhaltenen Fraktionen ließen sich auch bei wiederholten Destillationen nicht entwirren, da niemals Produkte von einem einigermaßen konstanten Siedepunkte zu erhalten waren. Daher wurde ein anderer Teil der über 300° siedenden Nebenprodukte der Ditolylmethandarstellungen unter vermindertem Druck bei ca. 12 mm destilliert. Hierzu wurde zunächst die obenerwähnte salbenförmige Masse durch Auflösen in Äther und scharfes Trocknen mit Ätzkali möglichst vollkommen entwässert, dann, nach dem Abdestillieren des Äthers, in der Retorte mit Glasperlen gemischt und nun evakuiert. Nach mehrmaligem Fraktionieren, wobei wegen des Stoßens der Flüssigkeit Vorsicht nötig ist, wurde nochmals über metallisches Natrium destilliert und so verschiedene Fraktionen gewonnen: 1. Fraktion — ein bis 240° übergehendes schwachbläulich fluorescierendes dünnes farbloses Öl, das der Hauptsache nach noch aus Ditolylmethan bestand; dann ging als zweite, viel reichlichere Fraktion zwischen 247°—255° (12 mm Druck) eine farblose ölige Flüssigkeit von starkblauer Fluorescenz über, dann steigt der Siedepunkt des Retorteninhalts rasch weiter und gingen ohne konstanten Siedepunkt grünlichgefärbte Öle, die schon recht dickflüssig werden und über 350° in reichlicher Menge salbenförmige gelbgrüne, stark

grün fluorescierende Öle in beträchtlicher Menge, während schließlich in der Retorte pechartige Massen zurückbleiben.

Einigermaßen einheitlich war nur die von 247°—255° übergehende Fraktion, aus der ein zwischen 247°—250° übergehendes Öl durch nochmalige Destillation bei 12 mm Druck erhalten wurde. Dieses farblose, stark blau fluorescierende Produkt dürfte ein Polymeres des Ditolylmethans sein, da es dieselben Analysenzahlen wie dieses ergab.

0,1527 g Substanz gaben 0,5142 g CO_2 und 0,1126 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}$:	Gefunden:
C	91,76	91,84 %
H	8,24	8,25 „

Die noch höher als diese Substanz siedenden, nicht reinzuerhaltenden Fraktionen dürften entweder ähnliche Polymere sein oder durch weitere Kondensation des Formaldehydes mit Ditolylmethan entstehen.

Kondensation von Toluol mit Paraformaldehyd bzw. Methylal bei −15°.

Hierbei ist das Resultat insofern ein anderes, als neben wenig Ditolylmethan und dessen Polymerisierungsprodukten der Hauptsache nach eine gummiartige Substanz entsteht, ähnlich wie dies ja auch bei der Kondensation von Formaldehyd mit gewissen Phenolen bekannt geworden ist. 100 g Toluol wurden mit 1 Kilo Schwefelsäure (66° Bé) kalt zusammengerührt und auf −15° abgekühlt; dann trug man 25 g Paraformaldehyd (oder Methylal) in die schwach bräunlich gefärbte Mischung in kleinen Portionen ein und achtete darauf, daß die Temperatur nicht über −10° stieg. Nach 2stündigem Rühren war ein dicker violettrot gefärbter Brei entstanden. Man goß in Eiswasser und ließ längere Zeit stehen, wobei allmählich dunkle Harzklümpchen an die Oberfläche stiegen, die auch unter dem Mikroskop keinerlei kristallinische Struktur erkennen ließen. Durch Digerieren mit Wasser wurde nun so gut als möglich die Säure aus der gelben dunklen Masse beseitigt und letztere mit viel Äther und etwas Alkohol ausgezogen. Bei Verarbeitung des dunklen ätherisch-alkoholischen Auszuges durch fraktionierte Destillation wurde nur wenig Ditolylmethan neben Harzen gewonnen. Die nach dem Ausäthern zurück-

bleibende gelbliche Gummimasse (50—60 g) bildet das Hauptprodukt der Kondensation; sie ließ sich durch Waschen mit Äther und verdünntem Alkohol als ein amorphes mehlartiges Pulver erhalten, das in Aceton, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol oder Pyridin sich nur wenig mit blauer Fluorescenz löste.

Ditolylmethan. Das nach den beschriebenen Methoden gewonnene (am besten in der in dies. Journ. Bd. 79, 557 angeführten Weise) Ditolylmethan zeigte die von Weiler[1]) angegebenen Eigenschaften; es gab insbesondere bei der Oxydation mit Bichromat und verdünnter Schwefelsäure oder mit Chromtrioxyd in Eisessiglösung das bekannte p-Ditolylketon, sowie p-Toluylbenzoesäure und Benzophenondicarbonsäure. Es wurde besondere Mühe darauf verwandt, neben dem p-Ditolylketon noch ein anderes Keton, nämlich o,p-Ditolylketon zu finden, jedoch waren alle Bemühungen hierin erfolglos. Trotzdem ist das aus Methylal und Toluol hergestellte Ditolylmethan nicht blos das Diparaprodukt. Dies geht aus folgendem hervor:

1. Bei der Destillation über Bimsstein in glühender Röhre wird immer nur β-Methylanthracen (neben Anthracen) in sehr kleiner Menge gebildet (2—3 %), wie ja schon Weiler angibt; der größte Teil des Kohlenwasserstoffs geht unverändert über neben Zersetzungsprodukten komplizierter Art. Wurde dieser wiedergewonnene Teil durch fraktionierte Destillation gereinigt und dann abermals über rotglühenden Bimsstein destilliert, so war die Ausbeute an β-Methylanthracen kaum mehr in Betracht zu ziehen. Der das β-Methylanthracen liefernde Teil des Ditolylmethans war also verschwunden.

2. Gewinnt man das p-Ditolylmethan nach der Methode von E. Ador und A. A. Rilliet[2]) aus bei 95° schmelzendem p,p-Ditolylketon mit Jodwasserstoff, so erhält man ein Ditolylmethan, das reines p,p-Ditolylmethan sein muß. Dieses wird aber beim Abkühlen mit Eis und Kochsalz fest und schmilzt, wie wir bestätigen können, bei + 22°—23°.

10 g dieses reinen p-Ditolylmethans gaben aber beim Durchleiten über eine mit Bimsstein gefüllte glühende Röhre keine Spur von β-Methylanthracen. Das aus Methylal oder Paraformaldehyd gewonnene Produkt wurde erst bei viel tieferer Temperatur fest und schmolz bereits bei — 3°.

[1]) Ber. 7, 1185 (1875). [2]) Das. 12, 2302 (1879).

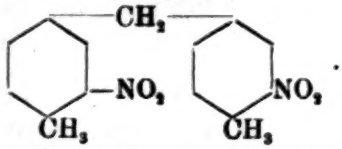
Obschon nun das Weilersche Ditolylmethan bisher noch nicht in seine Bestandteile getrennt werden konnte, so muß man doch annehmen, daß es zwar zum bei weitem größten Teil aus Diparaprodukt besteht, daß aber daneben auch o,p-Ditolylmethan in einigen Prozenten vorhanden ist und daß nur aus letzterem in der Hitze das β-Methylanthracen entsteht. Früher glaubte man, daß das Diparaditolylmethan durch die Hitze eine Umlagerung erführe, da ja die Bildung des Anthracenderivates nicht anders zu erklären ist. Dies hat sich nun als irrtümlich erwiesen (siehe auch folgende Abhandlung).

Bei dieser Gelegenheit wurde dann noch die Konstitution des schon von Weiler (a. a. O.) beschriebenen Dinitroditolylmethans klar gestellt. Zu seiner Darstellung verfuhren wir in folgender Weise: Je 5 g Ditolylmethan wurden in 40 g roter rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) unter Kühlung mit fließendem Wasser nach und nach eingetragen. Bei gutem Schütteln wird die nach jedesmaligem Eintragen von neuen Mengen Kohlenwasserstoff sich schwarzbraun färbende Lösung wieder hell und es scheiden sich häufig schon während des Eintragens des Ditolylmethans bräunlichgelbe Kristalle ab, die sich bei längerem Stehen vermehren, oder falls sie nicht von selber auskristallisieren, durch Zusatz von Eisstückchen gefällt werden. Am reinsten sind die direkt sich abscheidenden Kristalle, die man über Glaswolle filtriert und einigemale aus Eisessig unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert. Man erhält so schöne farblose flache, meist zusammengewachsene Nadeln vom Schmelzp. 169°—170° (Weiler gibt 164° an). Aus der salpetersauren Mutterlauge konnte durch Fällen mit Wasser ein braunes Öl gewonnen werden, das zwar nach und nach noch ziemlich beträchtliche Mengen des Dinitroprodukts vom Schmelzp. 169°—170° abscheidet, jedoch auch große Mengen anderer Körper enthält. Die Ausbeute an reinem Dinitroprodukt beträgt etwa 3—4 g aus 10 g Ditolylmethan.

0,1458 g Substanz gaben 0,3381 g CO_2 und 0,0677 g H_2O.
0,1328 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 15° und 741 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_4$ (Dinitroditolylmethan):	Gefunden:
C	62,9	63,2 %
H	4,9	5,2 „
N	9,8	9,9 „.

Dieses Dinitroprodukt ist nun identisch mit dem Dinitroditolylmethan, das H. Weil aus o-Nitrotoluol, Formaldehyd und kozentrierter Schwefelsäure erhielt.[1]) Beide sind daher als 3,3′-Dinitro-4,4′-dimethyldiphenylmethan zu bezeichnen =



Wir stellten das Produkt aus Paraformaldehyd dar, während H. Weil mit Formaldehydlösung arbeitete. Man ließ 10 g Paraformaldehyd, 30 g o-Nitrotoluol und 150 g konz. H_2SO_4 unter zeitweisem Schütteln einige Tage lang stehen, wobei sich reichliche Mengen von gelblichen nadelförmigen Kristallen abgeschieden hatten, die die Flüssigkeit breiartig machten. Die über Glaswolle abgesaugten Kristalle wurden zuerst mit Wasser, dann mit etwas kaltem Eisessig gewaschen und endlich aus heißem Eisessig mit Anwendung von Tierkohle umkristallisiert. Die Kristalle waren schöne flache Nadeln oder schmale Blättchen vom Schmelzp. 169°—170° (H. Weil gibt 170° an). Bei der Mischprobe dieser Kristalle mit dem nach Weiler gewonnenen Produkt zeigte sich genau derselbe Schmelzpunkt.

3,3′-Diamino-p,p′-dimethyldiphenylmethan. Die nach beiden Methoden gewonnenen Dinitroprodukte gaben auch identische Reduktionskörper. Die Nitrokörper wurden in üblicher Weise mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol reduziert und das salzsaure Salz der Base entweder direkt durch vorsichtiges Eindampfen abgeschieden oder durch vollkommenes Eindampfen gemengt mit Zinnsalz gewonnen. Durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Konzentrieren der salzsauren Lösung gewann man farblose Blättchen, die sich aus absolutem Alkohol und Zusatz von Äther reinigen ließen. Die daraus mit Ammoniak abgeschiedene Base war milchig; sie wurde mit Äther aufgenommen, der die Base beim Abdampfen des Lösungsmittels als Öl hinterließ, das erst nach einigen Tagen sich größtenteils in fast farblose Nadeln verwandelte, die aus wenig Petroläther in schönen weißen Nädelchen rein gewonnen wurden, welche sich am Licht etwas rosa färben und den Schmelzp. 72°—74° zeigen.

Analyse der Base aus Weilerschem Dinitroprodukt.

0,1537 g Substanz gaben 0,4460 g CO_2 und 0,1136 g H_2O.
0,1306 g Substanz gaben 15,0 ccm N bei 19° und 740 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2$:	Gefunden:
C	79,6	79,14 %
H	8,0	8,27 „
N	12,4	12,78 „.

[1]) D.R.P. 67001; Friedländer III, 76.

Analyse der Base aus Weilschem Dinitroprodukt.
0,1570 g Substanz gaben 0,4565 g CO_2 und 0,1080 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	79,6	79,3 %
H	8,0	7,7 „
N	12,4	— „ .

Die Base löst sich sehr leicht in Äther, Alkohol, Benzol, schwerer in Ligroin und Petroläther.

Die nach beiden Methoden gewonnenen Diaminoditolylmethane gaben auch dieselbe Diacetylverbindung. Man löste die Base in wenig Eisessig, setzte ein gleiches Quantum Acetanhydrid zu und erwärmte gelinde; dann wurde etwas heißes Wasser zugesetzt, worauf die Diacetylverbindung ausfiel. Aus verdünntem Alkohol gewann man sie in farblosen Nadelbüscheln vom Schmelzp. 264°.

0,1737 g Substanz gaben 14,2 ccm N bei 19° und 742 mm Druck.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2$:	Gefunden:
N	9,0	9,1 %.

Der Explosionsindikator;

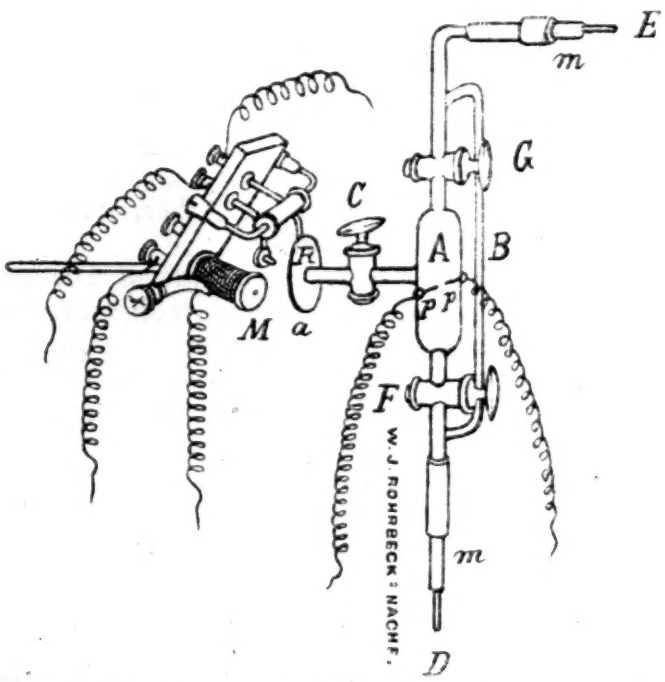
von

Nic. Teclu.

Versuche, welche mit der Absicht vorgenommen wurden, um das Vorhandensein explosiver Gase aus der Entfernung nachweisen zu können, führten auf den Gedanken, diese durch eine Pumpe in ein Explosionsgefäß anzusaugen und sie hier auf ihre Explosionsfähigkeit zu prüfen.

Zu diesem Zwecke diente der in der umstehenden Zeichnung ersichtlich gemachte Explosionsapparat aus Glas. Er besteht aus dem Explosionsgefäß *A*[1]), welches 15 ccm faßt und bei *P* mit Platin-Ösen versehen ist, die den Funkenschlag vermitteln. Sowohl unten als oben und auch in der Mitte sind an dieses Gefäß Ansatzröhren angeschmolzen, welche die Hähne *C*, *F* und *G* tragen, und überdies ist mit den vertikalen Ansatzröhren seitlich die Röhre *B* verbunden. Ferner schließt sich an die Rohrmündung *D* des Apparates die Rohrleitung an, die zu jenem Orte führt, wo sich das zu prüfende Gasgemenge vorfindet, dessen Aufsaugen mittelst der Rohrmündung *E* durch eine Pumpe erfolgt; zu den Versuchsbehelfen gehören noch weiters eine elektrische Batterie, der Ruhmkorff und der Taster, sowie die Leitungsdrähte für die Zuführung des elektrischen Stromes.

[1]) Das Gefäß ist aus gewöhnlichem Glase hergestellt, welches gegen die auftretenden Explosionswirkungen hinreichend Widerstand bietet.



Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Um das explosive Gasgemenge in verschiedenen Mischungsverhältnissen herzustellen, ist eine Rohrleitung von 100 m Länge in Anwendung gekommen[1]) und in das eine Ende derselben mittels einer engen Röhre nach Bedarf mehr oder weniger Leuchtgas eingeleitet worden; das andere Ende stand bei *D* mit dem Explosionsgefäß in Verbindung. Das Ansaugen geschah bei geschlossenem Hahne *C* und offenen Hähnen *G* und *F* durch eine Wasserstrahlpumpe, an welche die Saugmündung *E* des Apparates angeschlossen war. Das hierdurch angesaugte Gasgemenge von Luft und Leuchtgas konnte sich auf dem Wege in der Rohrleitung mischen und gelangte nach wenigen Sekunden in das Explosionsgefäß, durchströmte dieses und gleichzeitig auch das seitlich angebrachte Rohr *B*.[2]) Es wurden nun die Leitungsdrähte mit den Ösen des Apparates in Verbindung gesetzt, um so, durch den Taster geregelt, das Überspringen des Funkens zu bewirken. Wenn zunächst geringere Mengen von Leuchtgas eingeleitet und die Vorgänge im Explosionsgefäße, am besten bei finsterer Umgebung, beobachtet werden, so bemerkt man, daß der Funkenschlag im letzteren ein Aufflammen[3]) verursacht. Diese Erscheinung bestätigt das Vor-

[1]) Diese Rohrleitung wurde aus 4 mm weiten Glasröhren mittels Kautschukschlauch-Verbindungen hergestellt.

[2]) Es werden hierbei auch im Gasgemenge schwebende feste Körper angesaugt.

[3]) Gleichzeitig machen sich etwa vorhandene Staubteilchen durch glitzernde Lichtwirkungen bemerkbar.

handensein eines explosiven Gasgemenges aus der durch die Rohrleitung gegebenen Entfernung. Diese Reaktion tritt geräuschlos auf, wenn das explosive Gasgemenge der unteren Explosionsgrenze nahe ist, die Flamme ist dann kaum sichtbar, blaßblau gefärbt. Schließt man in solchen Fällen, wo nur äußerst schwach entflammbare Gasgemische vorhanden sind, während des Versuches auch die Hähne G und F[1]), so bemerkt man, daß der Funke in dem nun abgesonderten Gasgemenge nicht mehr zündet. Öffnet man aber die zuletzt erwähnten Hähne wieder, dann sieht man, daß der elektrische Funke im strömenden Gasgemenge neuerdings das Entflammen bewirkt. Diese auffallende Erscheinung hat verschiedene Ursachen; sie ist zunächst dadurch zu erklären, daß das Gasgemenge hauptsächlich in der Längsachse des Explosionsgefäßes strömt[2]), wo auch der Funke überspringt und weiter, weil spezifisch leichtere Gase rascher angesaugt werden. Es hat demnach das Gasgemenge des strömenden Fadens eine andere Beschaffenheit, als jene im Explosionsgefäße, welche mehr Luft enthält; erstere erreicht die untere Explosionsgrenze und entflammt, die letztere dagegen nicht. Diese Reaktion auf explosive Gasgemenge ist die denkbar empfindlichste, da sie selbst Gasgemenge noch anzeigt, welche weniger entzündliche Gase enthalten, als die untere Explosionsgrenze beträgt.[3])

Enthält die Mischung ansteigend größere Mengen von jenen Gasen, die mit der Luft gemengt explosiv sind, was durch allmähliche Steigerung der Leuchtgas-Zufuhr erreicht werden kann, dann bewirkt der Funke die früher erwähnte Flammenerscheinung, sowohl während das Gemenge strömt, als auch wenn es abgesperrt ist, wobei ein mehr oder weniger dumpfer Knall bemerkbar wird.[4]) Sobald endlich das angesaugte Gasgemenge so viel von brennbaren Gasen enthält, daß es die obere Explosionsgrenze überschreitet, dann entflammt der Funke weder das strömende, noch das abgesperrte Gemenge. Ein besonderer Vorzug dieser Prüfungsmethode liegt auch darin, daß selbst in diesen Fällen die Anwesenheit gefahrdrohender Gase erkannt werden kann. Man hat nur nach dem Schließen der Hähne G und F dem eingeschlossenen Gasgemenge etwas Luft zuzuführen, was leicht zu bewerkstelligen ist. Da das angesaugte Gemenge eine geringere Dichte hat, als die in der Umgebung sich befindende Luft, so braucht man nur einen Augenblick den Hahn C zu öffnen und wieder zu schließen. Das Gemenge im Explosionsgefäße er-

[1]) Hierdurch wird das Strömen des angesaugten Gemenges nicht unterbrochen, weil letzteres dann durch die seitliche Röhre B ihren Weg nimmt.
[2]) S. dies. Journ. [2] 79, 171 (1909). [3]) Das. 75, 220 (1907).
[4]) Um die Ausbreitung der Explosionsflamme außerhalb des Explosionsgefäßes zu verhindern, sind bei E und D Drahtnetze (m) eingeschaltet.

hält auf diese Weise einen Zuschuß von Luft und wird hierdurch ärmer an entzündlichen Gasen, weßhalb der Funke nun wieder zündet. Der Explosionsindikator funktioniert demnach nicht nur innerhalb der Explosionsgrenzen explosiver Gasmenge, sondern auch ober- und unterhalb dieser Mischungsverhältnisse mit scharf ausgeprägten Erkennungsmerkmalen[1]), die keinen Irrtum zulassen.

Aus diesen Versuchen läßt sich somit erkennen, daß der Nachweis explosiver Gasgemenge aus der Entfernung, ohne besondere Schwierigkeit durchführbar ist. Es kann dies in geschützter Lage, bei ruhiger Beobachtung mit Sicherheit erfolgen. In Fabriken, Bergwerken usw. sind Rohrleitungen, etwa aus verzinntem Eisen, zu diesem Zwecke anzuwenden, und man befördert durch kräftig wirkende Saugpumpen in wenigen Minuten die gefahrdrohenden Gasgemenge in den Explosionsapparat. Wenn mehrere Räume auf ihren Inhalt geprüft werden sollen, sind ebenso viele Explosionsgefäße erforderlich. Diese stehen mit ihren *E*-Mündungen gemeinschaftlich mit dem Saugrohr der Pumpe in Verbindung, während die Rohrleitungen gesondert an den *D*-Mündungen des Apparates angeschlossen werden; die Ergebnisse der Beobachtungen sind dann durch elektrische Signale zu vermitteln.

Man kann mit Hilfe eines Elektromagneten die Explosionswirkung auch selbsttätig auf die Entfernung zur Wirkung bringen. Die an dieser Vorrichtung pendelartig sich bewegende Eisenscheibe *a* wird in senkrechter Stellung vor die Rohrmündung *R* des Explosionsgefäßes gebracht. Wenn dann während des Saugens die Hähne *G* und *F* geschlossen werden und die Zündung erfolgt, wird der Hahn *C* geöffnet; die Spannkraft im Explosionsgefäße übt dann einen heftigen Stoß auf die Scheibe aus, welche plötzlich an den Elektromagnet geschnellt, dort haften bleibt. Hierdurch wird ein elektrisches Läutwerk ausgelöst, welches sowohl in der nächsten Nähe des Explosionsapparates, als auch an jenem Orte erklingt, von welchem die explosiven Gase angesaugt wurden.

Für Untersuchungen innerhalb der Explosionsgrenzen der Gasgemenge lassen sich die Bestimmungen auch mit automatischem Betriebe bewerkstelligen. Die Einrichtung wäre dann in der Weise zu treffen, daß, während die Pumpe saugt, in bestimmten Zeitabständen, etwa durch ein Uhrwerk geregelt, das entsprechende Schließen und Öffnen der drei Hähne *C*, *F* und *G*, als auch das Überspringen des Funkens erfolgt, welche schließlich auch die Auslösung des Läutwerks bewirken.

Wien, Chem. Lab. der Wiener Handels-Akad., im April 1910.

[1]) Diese können durch spektroskopische Beobachtungen noch mehr gesteigert werden.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

103. Zur Kenntnis der Benzalhydrazine;

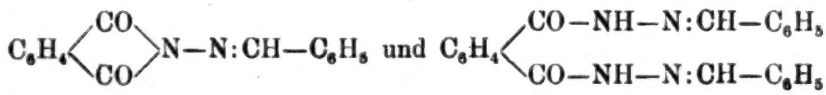
von

Hartwig Franzen und **Th. Eichler.**

Die Benzalhydrazine von der allgemeinen Formel R.CH: N—NH_2 können in zweierlei Weise reagieren. Einmal kann das Molekül Benzalhydrazin als solches in Reaktion treten; dann zeigt es aber auch das Bestreben, sich nach der Gleichung:

$$2\,R.CH{:}N{-}NH_2 = R.CH{:}N{-}N{:}CH{-}R + N_2H_4$$

in Aldazin und freies Hydrazin umzulagern, und es tritt dann das gebildete freie Hydrazin in Reaktion. Läßt man z. B. Benzalhydrazin und Phtalimid aufeinander einwirken, durch Erhitzen im Ölbade auf höhere Temperatur oder durch Kochen in Xylollösung, so entweicht Ammoniak, und es bildet sich neben Benzaldazin das schon von Curtius und Försterling[1]) dargestellte Phtalhydrazid. Hier hat sich also zuerst das Benzalhydrazin in Benzaldazin und freies Hydrazin gespalten, welch letzteres dann mit dem Phtalimid unter Bildung von Phtalhydrazid und Ammoniak reagierte. Hydrazone von der Zusammensetzung:



konnten nicht aufgefunden werden. Auch bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzalhydrazin, welche ziemlich heftig vor sich geht, kann neben Benzaldazin nur das Einwirkungsprodukt von Hydrazin auf Schwefelkohlenstoff, das schon von Curtius und Heidenreich[2]) dargestellte dithiocarbazinsaure Hydrazin erhalten werden. Versucht man, die Heftigkeit der Reaktion durch Abkühlen und sehr langsames

[1]) Dies. Journ. [2] **51**, 376.

[2]) Ber. **27**, 58 (1894).

Mischen zu mildern, so werden doch nur diese beiden Körper erhalten.

Die Benzalhydrazine verhalten sich jedoch nicht immer so, als ob sie vollständig in Aldazin und freies Hydrazin gespalten seien, sondern sie reagieren auch, wie schon weiter oben erwähnt, als Ganzes. Bekannt ist ja, daß sie sich mit Aldehyden zu gemischten Aldazinen vereinigen und daß sie mit Phenylsenföl Benzalphenylthiosemicarbazide liefern. Jedoch nicht immer verlaufen die Umsetzungen so glatt wie bei den beiden eben erwähnten Reaktionen; vielfach treten beide Reaktionsmöglichkeiten neben einander ein. Läßt man nämlich Benzoesäureäthylester und Benzalhydrazin bei höherer Temperatur miteinander reagieren, so erhält man erstens Benzalbenzhydrazid:

$$C_6H_5-COOC_2H_5 + C_6H_5.CH:N-NH_2 =$$
$$C_6H_5-CO-NH-N:CH-C_6H_5 + C_2H_5.OH,$$

und zweitens aus dem aus Benzalhydrazin abgespaltenem Hydrazin und Benzoesäureäthylester Benzhydrazid:

$$C_6H_5-COOC_2H_5 + N_2H_4 = C_6H_5.CO-NH-NH_2 + C_2H_5.OH.$$

Ähnlich verläuft die Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Benzalhydrazin. Es bildet sich auch hier wieder aus Benzalhydrazin und Benzoylchlorid Benzalbenzhydrazid und aus abgespaltenem Hydrazin und Benzoylchlorid Dibenzhydrazid.

Weiter wurden dann noch einige neue Benzalhydrazine nach dem von Th. Curtius und Hartwig Franzen[1]) ausgearbeitetem Verfahren durch Erhitzen der betreffenden Aldazine mit Hydrazin dargestellt. Hier zeigte sich das merkwürdige Verhalten, daß sich das p-Methoxybenzalhydrazin und p-Äthoxybenzalhydrazin nicht gewinnen ließen. Wird p-Methoxybenzaldazin mit Hydrazinhydrat erwärmt, so löst es sich unter Erwärmen auf und es tritt Bildung von p-Methoxybenzalhydrazin ein; wird das Hydrazin nun aber mit Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft, so bildet sich unter Abspaltung von Hydrazin p-Methoxybenzaldazin zurück; vollkommen analog verhält sich das p-Äthoxybenzalhydrazin. Auch gelang es, ein Verfahren

[1]) Ber. **35**, 3234 (1902).

aufzufinden, um die bisher nur schwer in reinem Zustande darstellbaren gemischten Aldazine zu gewinnen.

Die gemischten Aldazine wurden bisher in der Weise dargestellt, daß man das Benzalhydrazin mit dem Aldehyd einfach kondensierte. Hierbei können aber 3 Aldazine neben einander entstehen. So können Benzalhydrazin und Nitrobenzaldehyd in folgender Weise miteinander reagieren.

I. Das Benzalhydrazin verbindet sich direkt mit dem Nitrobenzaldehyd zum Nitrobenzalbenzhydrazin:

$$C_6H_5{-}CH{:}N{-}NH_2 + NO_2{-}C_6H_4{-}C\overset{O}{\underset{H}{<}} =$$

$$C_6H_5{-}CH{:}N{-}N{:}CH{-}C_6H_4.NO_2 + H_2O.^{1})$$

II. Das nach I entstandene Wasser wirkt auf Benzalhydrazin zersetzend ein und gibt Benzaldazin und Hydrazinhydrat:

$$2\,C_6H_5.CH{:}N{-}NH_2 = C_6H_5{-}CH{:}N{-}N{:}CH{-}C_6H_5 + N_2H_4; H_2O.$$

III. Das nach II gebildete Hydrazinhydrat gibt mit dem Nitrobenzaldehyd Nitrobenzaldazin:

$$2\,NO_2{-}C_6H_4.C\overset{O}{\underset{H}{<}} + N_2H_4H_2O =$$

$$NO_2.C_6H_4.CH{:}N{-}N{:}CH{-}C_6H_4.NO_2 + H_2O.$$

Diese 3 neben einander entstehenden Aldazine, von denen natürlich das nach I gebildete die Hauptmenge ist, lassen sich unter Umständen durch Kristallisation von einander trennen, wenn nämlich die Löslichkeiten weit auseinander liegen; unmöglich wird dies jedoch sein, wenn die Löslichkeiten sehr ähnliche sind. Vermeidet man aber das Auftreten dieses, den glatten Verlauf der Reaktion störenden Wassers dadurch, daß man nicht die Aldehyde selbst, sondern ihre Anilinkondensationsprodukte $R.CH{:}N.C_6H_5$ verwendet, so gelingt es, da das bei der Reaktion:

$$C_6H_5.CH{:}N{-}NH_2 + R.CH{:}N.C_6H_5 =$$
$$C_6H_5.CH{:}N.N{:}CH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2,$$

auftretende Anilin einerseits nicht zersetzend auf das Benzalhydrazin einwirkt, andererseits sehr leicht entfernt werden kann, gemischte Aldazine in ziemlich reinem Zustande zu er-

[1]) Ber. **35**, 3234 (1902).

halten. Die Reaktion läßt sich auf zweierlei Weisen ausführen: einmal indem man das Benzalhydrazin und die Anilinverbindung des Aldehyds in Äther gelöst stehen läßt, wobei nach einigen Tagen das gemischte Aldazin ausfällt, oder indem man die beiden Komponenten einige Zeit lang auf höhere Temperatur erhitzt und nach dem Erkalten das frei gewordene Anilin durch Waschen mit Äther entfernt.

Gelegentlich wurde auch noch das Önanthylidenhydrazin aus Önanthaldehyd und Hydrazin gewonnen; dieses Hydrazin ist im Gegensatze zu den Benzalhydrazinen gegen Wasser beständig, da es schon durch Schütteln einer wäßrigen Hydrazinlösung mit Önanthol entsteht.

Benzalhydrazin und Phtalimid.

1 Mol. Phtalimid und 1 Mol. Benzalhydrazin werden in einem großen Reagensglase im Ölbade so lange auf 130°—140° erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Nach dem Erkalten wird das gelbe Reaktionsprodukt mit wenig Alkohol erwärmt, wobei der größere Teil in Lösung geht. Aus dem Filtrat scheiden sich schwach gelb gefärbte Nadeln ab, die durch nochmaliges Umkristallisieren farblos werden, den Schmelzp. 228° zeigen und unverändertes Phtalimid sind. — Das in Alkohol zunächst Ungelöste wird aus viel Alkohol umkristallisiert; feines weißes Kristallpulver, welches bei 340° noch nicht schmilzt: Phtalhydrazid.

0,2468 g Substanz gaben 36,3 ccm N bei 13° und 750 mm.

	Berechnet auf $C_8H_6O_2N_2$:	Gefunden:
N	17,28	17,15 %.

1 Mol. Phtalimid und 1 Mol. Benzalhydrazin werden in Xylollösung so lange zum Sieden erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Während des Erhitzens scheiden sich aus der Reaktionsmasse hellbraune Kristalle ab, die nach Beendigung der Reaktion abgesaugt werden. Aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert, feines farbloses Kristallpulver, welches bei 340° noch nicht geschmolzen ist: Phtalhydrazid.

0,1913 g Substanz gaben 98,1 ccm N bei 16° und 760 mm.

	Berechnet für $C_8H_6O_2N_2$:	Gefunden:
N	17,28	17,13 %.

Aus dem heißen Filtrat von Phtalhydrazid scheiden sich beim Erkalten braune Nadeln ab; diese werden abgesaugt, in heißem Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt; feine weiße Nadeln, die bei 228° schmelzen: unverändertes Phtalimid. In dem Filtrat vom Phtalimid kann nach dem Eindunsten des Xylols Benzaldazin nachgewiesen werden.

Benzalhydrazin und Schwefelkohlenstoff.

20 g Schwefelkohlenstoff und 10 g Benzalhydrazin werden miteinander gemischt, wobei sich unter starker Erwärmung ein gelblicher Körper abscheidet; fast unlöslich in Alkohol, vollkommen unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 124°: dithiocarbazinsaures Hydrazin von Curtius und Heidenreich.

0,1078 g Substanz gaben 37,7 ccm N bei 16° und 746 mm.
0,1927 g Substanz gaben 0,6435 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $CH_8N_4S_2$:	Gefunden:
N	40,00	39,84 %
S	45,72	45,86 „ .

Im Filtrate vom dithiocarbazinsaurem Hydrazin findet sich nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs Benzaldazin vom Schmelzp. 93°.

Benzalhydrazin und Benzoesäureäthylester.

10 g Benzoesäureäthylester und 8 g Benzalhydrazin werden 2 Tage lang am Steigrohr im Ölbade auf 160°—170° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln aus, die abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert werden; farblose Nadeln, die bei 112,5° schmelzen: Benzhydrazid. Das Filtrat vom Benzhydrazid wird nochmals 8 Stunden lang auf 170°—180° erhitzt; nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Brei; abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert.

Farblose Nadeln, die bei 209° schmelzen: Benzalbenzhydrazid. Im Filtrat vom Benzalbenzhydrazid kann Benzaldazin nachgewiesen werden.

Benzalhydrazin und Benzoylchlorid.

10 g Benzalhydrazin werden allmählich zu einer Lösung von 11,7 g Benzoylchlorid und 20 g Pyridin in trocknem Äther,

die durch Eiswasser gekühlt wird, hinzugefügt; es scheidet sich ein gelber Körper ab, der aus Alkohol fraktioniert kristallisiert wird. Man erhält zuerst Benzalbenzhydrazid vom Schmelzpunkt 202° und dann Dibenzhydrazid vom Schmelzp. 233°. Aus dem Filtrat läßt sich dann noch Benzaldazin gewinnen.

m-Nitrobenzalbenzalhydrazin,

$$\overset{3.}{NO_2}—C_6H_4—CH=N-N=CH—C_6H_5.$$

1 Mol. m-Nitrobenzalanilin wird in trocknem Äther gelöst, die Lösung mit 1 Mol. Benzalhydrazin versetzt und in einem durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben mehrere Tage lang stehen gelassen. Es scheiden sich allmählich gelbe Nadeln des schon von Curtius und Lublin beschriebenen m-Nitrobenzalbenzalhydrazins vom Schmelzp. 125° ab.

m-Oxybenzalbenzalhydrazin,

$$\overset{3.}{OH}—C_6H_4-CH=N—N=CH—C_6H_5.$$

4 g Benzalhydrazin in 30 ccm trocknem Äther gelöst, werden mit 6,5 g m-Oxybenzalanilin, ebenfalls in 30 ccm trocknem Äther gelöst, versetzt und stehen gelassen. Nach einigen Tagen scheiden sich gelbbraune Kristalle von m-Oxybenzalbenzalhydrazin ab, die nicht ganz scharf bei 162° schmelzen.

0,2173 g Substanz gaben 23,0 ccm N bei 10° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$:	Gefunden:
N	12,50	12,59 %.

1 Mol. m-Oxybenzalhydrazin und 1 Mol. Benzalanilin werden in einer Reibschale innig miteinander verrieben; hierbei wird die ganze Masse breiig, da die Reaktion schon in der Kälte einsetzt und sich Anilin abscheidet; zur Vervollständigung der Reaktion wird das Gemenge dann noch einige Zeit lang auf ca. 130° erhitzt. Die nach dem Erkalten erstarrte Schmelze wird zerkleinert, zur Entfernung des Anilins mit Äther behandelt, abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Das so gewonnene m-Oxybenzalbenzalhydrazin zeigt denselben Schmelzp. 162°, wie das aus ätherischer Lösung gewonnene.

p-Oxybenzalbenzalhydrazin,

$$\overset{4}{OH}.C_6H_4.CH{=}N{-}N{=}CH{-}C_6H_5.$$

1 Mol. p-Oxybenzalhydrazin und 1 Mol. Benzalanilin werden in einer Reibschale innig verrieben, wobei die ganze Masse durch ausgeschiedenes Anilin breiig wird. Das Gemenge wird dann noch einige Zeit lang auf 120°, später auf 180° erhitzt, und die erkaltete Schmelze mit Äther behandelt. Schmilzt nicht ganz scharf bei 239°—240°.

0,1992 g Substanz gaben 21,1 ccm N bei 12° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$:	Gefunden:
N	12,50	12,45 %.

m-Oxybenzalhydrazin, $\overset{3}{OH}{-}C_6H_4{-}CH:N{-}NH_2$.

Das zur Darstellung des m-Oxybenzalhydrazins notwendige m-Oxybenzaldazin wurde durch Schütteln von m-Oxybenzaldehyd mit Hydrazinsulfatlösung gewonnen. Aus Alkohol schöne gelbe Nadeln, die bei 205° schmelzen.

0,1567 g Substanz gaben 15,8 ccm N bei 19° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
N	11,67	11,59 %.

20 g m-Oxybenzaldazin werden allmählich in 10 g siedendes Hydrazinhydrat eingetragen, wobei schnell Lösung unter Entfärbung eintritt. Nach dem Erkalten wird in Äther gegossen, die ausgeschiedene Kristallmasse abgesaugt, auf Ton abgestrichen und aus wenig absolutem Alkohol umkristallisiert. Feine farblose Nadeln, die bei 104,5° schmelzen.

0,2136 g Substanz gaben 0,4830 g CO_2 und 0,1131 g H_2O.
0,1974 g Substanz gaben 34,3 ccm N bei 9° und 744 mm.

	Berechnet für $C_7H_8ON_2$:	Gefunden:
C	61,76	61,67 %
H	5,88	5,92 „
N	20,59	20,34 „.

Das Pikrat, $OH.C_6H_4.CH:N{-}NH_2C_6H_2(NO_2)_3OH$, erhält man durch Mischen absolut alkoholischer Lösungen von 1 Mol. m-Oxybenzalhydrazin und 1 Mol. Pikrinsäure. Es scheidet sich sofort als schön gelbe Nadeln vom Schmelzp. 187° aus.

0,1779 g Substanz gaben 29,7 ccm N bei 10° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}O_8N_5$:	Gefunden:
N	19,18	19,47 %.

m-Oxybenzalphenylthiosemicarbazid,

$$OH^{3}.C_6H_4.CH:N.NH-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH-C_6H_5$$

1 Mol. m-Oxybenzalhydrazin wird in absolutem Alkohol gelöst, 1 Mol. Phenylsenföl hinzugefügt und einige Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Thiosemicarbazid in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 194° ab.

0,2158 g Substanz gaben 28,0 ccm N bei 11° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}ON_3S$:	Gefunden:
N	15,50	15,34 %.

p-Oxybenzalhydrazin, $O\overset{4}{H}-C_6H_4-CH:N-NH_2$.

Das zur Darstellung des p-Oxybenzalhydrazins notwendige p-Oxybenzaldazin wurde durch Zusammenschütteln von p-Oxybenzaldehyd mit Hydrazinsulfatlösung gewonnen. Das abgeschiedene gelbe Aldazin wird, da es in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, in verdünnter Natronlauge unter Erwärmen gelöst, filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt. Schmelzp. 232°.

0,1738 g Substanz gaben 17,8 ccm N bei 20° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
N	11,67	11,66 %.

20 g p-Oxybenzaldazin werden allmählich in 10 g siedendes Hydrazinhydrat eingetragen, wobei bald Lösung unter Entfärbung eintritt. Nach dem Erkalten wird die fest gewordene Masse auf Ton zur Entfernung des überschüssigen Hydrazinhydrats abgepreßt und aus Benzol umkristallisiert. Farblose Nadeln, die bei 139° schmelzen; unlöslich in Alkohol und Äther.

0,2012 g Substanz gaben 0,4562 g CO_2 und 0,1066 g H_2O.
0,2011 g Substanz gaben 35,0 ccm N bei 12° und 750 mm.

	Berechnet für $C_4H_8ON_2$:	Gefunden:
C	61,76	61,84 %
H	5,88	5,93 „
N	20,59	20,29 „.

Das Pikrat wird erhalten durch Mischen heißer benzolischer Lösungen gleicher Moleküle p-Oxybenzalhydrazin und

Pikrinsäure; es scheidet sich sofort als schöner gelber Körper vom Schmelzp. 222° ab.

0,1512 g Substanz gaben 24,8 ccm N bei 11° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}O_8N_3$:	Gefunden:
N	19,18	19,39 %.

p-Oxybenzalphenylthiosemicarbazid,

$$\overset{4.}{OH}.C_6H_4.CH:N{-}NH{-}\underset{\underset{S}{|}}{C}{-}NH{-}C_6H_5$$

1 Mol. p-Oxybenzalhydrazin wird in heißem Benzol gelöst, 1 Mol. Phenylsenföl hinzugefügt und einige Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Thiosemicarbazid in farblosen sternförmig gruppierten Nadeln, die bei 225° schmelzen, ab.

0,1984 g Substanz gaben 25,9 ccm N bei 10° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}ON_3S$:	Gefunden:
N	15,50	15,43 %.

o-Amidobenzalhydrazin,

$$\overset{2.}{NH_2}.C_6H_4.CH:N{-}NH_2.$$

6 g o-Amidobenzaldazin werden allmählich in 10 g siedendes Hydrazinhydrat eingetragen; die gelbe Farbe verschwindet allmählich und das Aldazin geht in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das o-Amidobenzalhydrazin als fester farbloser Körper ab. Abgesaugt, auf Ton abgestrichen und aus Ligroin umkristallisiert. Schwach gelbe, glänzende Blättchen, die bei 62° zu einer fluoreszierenden Flüssigkeit schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Ligroin.

0,2087 g Substanz gaben 0,4752 g CO_2 und 0,1258 g H_2O.
0,1213 g Substanz gaben 32,6 ccm N bei 16° und 750 mm.

	Berechnet für $C_7H_9N_3$:	Gefunden:
C	62,22	62,10 %
H	6,67	6,75 „
N	31,11	30,91 „.

Das Dipikrat wurde aus den Benzollösungen von 1 Mol. o-Amidobenzalhydrazin und 2 Mol. Pikrinsäure als rotgelber Körper vom Schmelzp. 188° erhalten.

0,1455 g Substanz gaben 25,7 ccm N bei 12° und 769 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}N_9O_{14}$:	Gefunden:
N	21,25	21,11 %.

m-Methoxybenzalhydrazin,

$$CH_3^{3.}.O.C_6H_4.CH:N—NH_2.$$

20 g m-Methoxybenzaldazin werden allmählich in 10 g siedendes Hydrazinhydrat eingetragen, wobei bald Lösung eintritt. Nach dem Erkalten scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; das m-Methoxybenzalhydrazin wird mit Äther aufgenommen, über frisch ausgeglühtem Glaubersalz getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 174°—175° (21 mm) geht das m-Methoxybenzalhydrazin als schwach gelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit über.

0,1678 g Substanz gaben 26,4 ccm N bei 12° und 770 mm.

	Berechnet für $C_8H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N	18,67	18,83 %.

m-Methoxybenzalphenylthiosemicarbazid,

$$CH_3^{3.}.O.C_6H_4.CH:N—NH—\underset{\underset{S}{\|}}{C}—NH.C_6H_5$$

1 Mol. m-Methoxybenzalhydrazin und 1 Mol. Phenylsenföl werden in absolut alkoholischer Lösung einige Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Thiosemicarbazid in Form feiner farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 153° ab.

0,1808 g Substanz gaben 22,5 ccm N bei 13° und 769 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3OS$:	Gefunden:
N	14,74	14,83 %.

p-Methoxybenzaldazin und Hydrazinhydrat.

20 g p-Methoxybenzaldazin werden allmählich in 10 g siedendes Hydrazinhydrat eingetragen; hierbei geht das Aldazin allmählich in Lösung und die gelbe Farbe verschwindet, was jedoch längere Zeit in Anspruch nimmt. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, läßt man erkalten und nimmt das gebildete p-Methoxybenzalhydrazin mit Äther auf; der Äther

wird sodann mit frisch ausgeglühtem Glaubersalz getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers bildet sich p-Methoxybenzaldazin wieder zurück und scheidet sich aus.

p-Äthoxybenzaldazin und Hydrazinhydrat.

20 g Äthoxybenzaldazin werden in 10 g siedendem Hydrazinhydrat gelöst. Die erhaltene Lösung wird mit Äther aufgenommen und mit frisch ausgeglühtem Glaubersalz getrocknet. Schon beim Trocknen der ätherischen Lösung fällt das p-Äthoxybenzaldazin wieder aus.

Önanthylidenhydrazin, $CH_3.(CH_2)_5.CH:N-NH_2$.

1 Mol. Önanthol wird mit einer wäßrigen Lösung von 1 Mol. Hydrazinhydrat tüchtig durchgeschüttelt, mit Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das Önanthylidenhydrazin geht bei 164°—165° (12 mm) als stark lichtbrechende wasserhelle Flüssigkeit über.

0,1686 g Substanz gaben 0,4066 g CO_2 und 0,1870 g H_2O.
0,2115 g Substanz gaben 40,3 ccm N bei 18° und 745 mm.
0,2017 g Substanz gaben 37,5 ccm N bei 18° und 762 mm.

	Berechnet für $C_7H_{16}N_2$:	Gefunden:	
C	65,63	65,77	— %
H	12,50	12,41	— „
N	21,87	21,47	21,53 „.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.

Verfahren zur Darstellung von Azoxyverbindungen;

von

Fritz Reitzenstein.

(Vorläufige Mitteilung.)

Allgemeiner Teil.

Benzidin in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oxydiert, gibt nach Lauth[1]) eine blaue Lösung, die bald violett und rot wird, und aus welcher durch Kochsalz ein Körper in blauen Flocken erhalten wird. Vermutlich sind das von Julius entdeckte Benzidinchromat, sowie das von J. N. Barzilowsky[2]) dargestellte Benzidinferrocyanat Salze dieses blauen Oxydationsproduktes. Die Oxydationsversuche von Claus und Risler[3]) mit Chlorkalk usw. seien hier nur kurz erwähnt.

In neuerer Zeit hat Ludwig Kalb[4]) auf Veranlassung von R. Willstätter Benzidin in indifferenter Lösung mit Bleisuperoxyd oxydiert; dabei blieben bedeutende Mengen Benzidin unangegriffen. Außer dem Diimin erhielt er immer noch braungefärbte Körper und nach dem Eindampfen der Äther- bzw. Chloroformlösung blieben nur diese und unverändertes Benzidin zurück. Die braunen Körper erwiesen sich schließlich als Polymerisationsprodukte des Diphenochinondiimins. Unter diesen Polymerisationsprodukten konnte Kalb das prachtvoll kristallisierende p, p'-Diaminoazodiphenyl (I) isolieren:

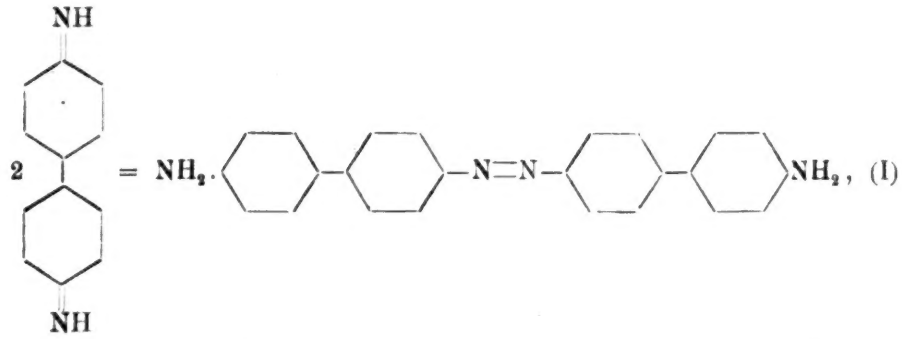
---

[1]) Lauth, Bull. soc. chim. **1891**, S. 63.

[2]) Barzilowsky, Chem. Ztg. **1905**, S. 292; Schlenk, Ann. Chem. **363**, 330.

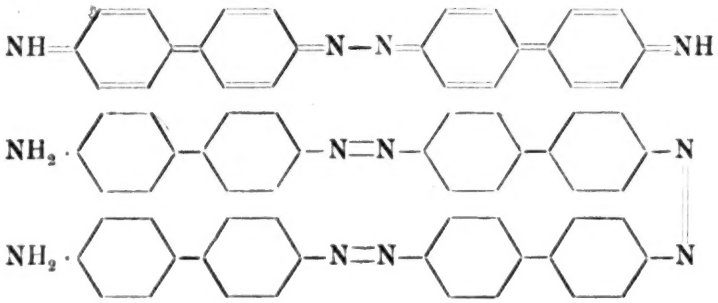
[3]) Claus u. Risler, Ber. **14**, 82; Ann. Chem. **174**, 226.

[4]) Ludwig Kalb, Inaug.-Diss., München 1905, S. 31 ff.



(I)

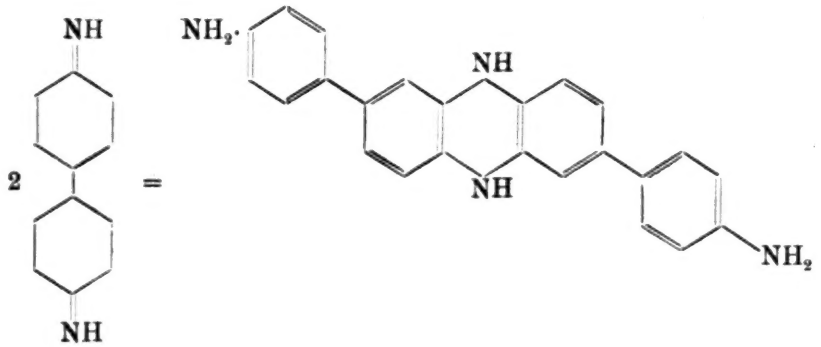
das sich durch Oxydation nochmals chinoid zu polymerisieren vermag:



(II)

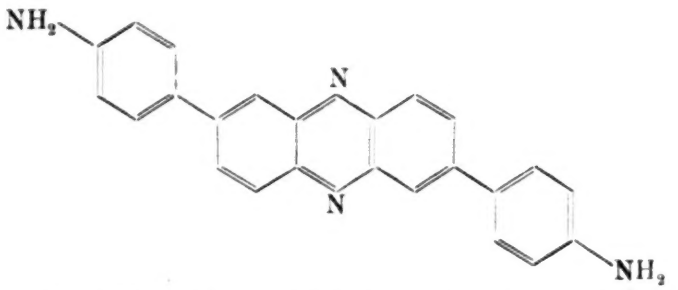
Kalb hält es für möglich, daß auch das Oxydationsprodukt des Benzidins mittels Ferricyankalium aus solchen Verbindungen besteht.

Außer dem erwähnten Diaminoazodiphenyl (1) erhielt der genannte Autor noch zwei Oxydationsprodukte des Benzidins in Form schwarzer, amorpher Substanzen. In diesen beiden Nebenprodukten vermutete er Derivate eines Azins der Diphenylreihe. Die Azinbildung könnte nach folgendem Schema erfolgen:



(III)

Und dieses Hydroazin würde sich dann weiter zum gefärbten Azin oxydieren (IV):



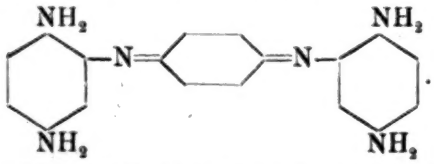
(IV)

Um das Diaminoazodiphenyl (I) in besserer Ausbeute zu gewinnen, als dies nach der Bleisuperoxydmethode der Fall ist, versuchte Kalb die Oxydation mittels Ferricyankalium. Eine konzentrierte Lösung von Benzidin in Chloroform wurde mit einer wäßrigen Lösung von Ferricyankalium und Alkali einige Stunden lang geschüttelt. Nach dieser Methode war Diaminoazodiphenyl (I) nur in untergeordneter Menge, wenn auch in besserer Ausbeute, als mit Bleisuperoxyd erhältlich. Das Hauptprodukt der Einwirkung war in fast allen Lösungsmitteln unlöslich; nur in konzentrierter Schwefelsäure löste es sich mit blauer Farbe. Kalb hielt diesen Bestandteil als ein Gemisch hochmolekularer Azokörper.

Ähnlich wie beim Benzidin liegen die Verhältnisse beim einfachsten Diamin, beim p-Phenylendiamin. Letzteres wird nach E. von Bandrowski[1]) mit Ferricyankalium in ammoniakalischer Lösung in folgender Weise oxydiert:

$$3\,C_6H_8N_2 + 3O = 3\,H_2O + C_{18}H_{18}N_6.$$

Das Reaktionsprodukt ist: Tetraaminodiphenyl-p-azo-phenylen, es sei kurzweg als Bandrowski'sche Base bezeichnet:



Die verwandtschaftlichen Beziehungen dieser Base zum Chinondiimin sind unschwer zu erkennen, und durch die der neuesten Zeit angehörigen Arbeiten R. Willstätters und E. Mayers (a. a. O.), sowie E. Erdmanns[2]) erhärtet.

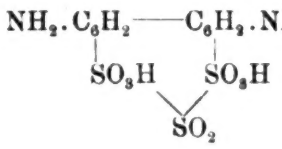
Sowohl in dem Benzidin-, als in dem p-Phenylendiamin-

[1]) E. von Bandrowski, Ber. **27**, 480; s. a. Willstätter und Mayer, Ber. **37**, 1494.

[2]) E. Erdmann, D. R. P. 47349; Ber. **37**, 2906.

oxydationsprodukt durften mit Recht Muttersubstanzen von Farbstoffen vermutet werden, trotzdem, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, bei der Oxydation des Benzidins z. B. kein einheitliches Produkt entsteht.

Ich ging nun von dem Gedanken aus, statt des Benzidins, bzw. p-Phenylendiamins selbst, deren Sulfonsäuren anzuwenden und dieselben in wäßriger Lösung zu oxydieren. Für den ersten Versuch benützte ich die Benzidinsulfondisulfonsäure:[1])



Das Ergebnis war, daß sich die Benzidinsulfondisulfonsäure in alkalischer Lösung mittels Ferricyankalium glatt zu einer intensiven Farbstofflösung oxydieren läßt, aus welcher durch Kochsalz der Farbstoff leicht aussalzbar ist. Das so erhältliche Farbprodukt ist von starker Intensität, vorzüglicher Wasserlöslichkeit, färbt substantiv und läßt sich auf der Faser diazotieren und weiter verkuppeln.

Dem ersten Versuch wurde die Bandrowski'sche Gleichung für den Vorgang beim p-Phenylendiamin zugrunde gelegt:

$$3\,C_6H_8N_2 + 3\,O = C_{18}H_{18}N_6 + 3\,H_2O.$$

Demgemäß bei der Benzidinsulfondisulfonsäure:

$$3\,C_{12}H_8N_2S_2O_6Na_2 + 3\,O = [C_{36}H_{18}N_6S_6O_{24}Na_6] + 3\,H_2O.$$

Auf 45,2 g des benzidinsulfondisulfonsauren Natriums gelangten so 65,8 g Ferricyankalium zur Wirkung. Um einen Einblick zu gewinnen, ob die angewandte Menge des letzteren genügend war, wurde bei einem zweiten Versuch auf dieselbe Menge des benzidinsulfondisulfonsauren Natriums (45,2 g) die doppelte Menge Ferricyankalium (131,6 g) verwendet. Der so gewonnene Farbstoff war viel farbkräftiger, wie der aus der ersten Versuchsanordnung resultierende. Daß der neudargestellte Farbstoff noch freie Amidogruppen disponibel hat, ergibt sich aus seiner Diazotierbarkeit, sowie aus seiner Fähigkeit, mit Dinitrophenylpyridinchlorid wie irgend ein primäres aromatisches Amin zu reagieren. In vorzüglich charakteristischer

[1]) D. R. P. 27954, Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

Weise wirkt außerdem Dimethylaminobenzaldehyd auf ihn ein, welch letzterer bereits von Hugo Weil[1]) zum Nachweis primärer Amine empfohlen wurde.

Der Farbstoff wurde mit β-Naphtol, G-Säure, Dimethyl-m-toluidin, Salicylsäure verkuppelt. Ferner lassen sich Disazofarbstoffe erzeugen, indem der Ausgangsfarbstoff diazotiert, mit α-Naphtylamin verkuppelt, weiter diazotiert und z. B. mit Chromotropsäure kombiniert wird. Durch geeignete Auswahl der Kupplungsfaktoren ist der breiteste Spielraum zur Erzeugung aller möglichen Nüancen gegeben.

In gleicher Weise, wie bei der Benzidinsulfondisulfonsäure, wurde das Oxydationsverfahren bei: Benzidinmonosulfonsäure, Benzidin-m-disulfonsäure, Naphtidin, o-Diamidodiphensäure (Benzidindicarbonsäure) Dianisidin erprobt und bewährt befunden.

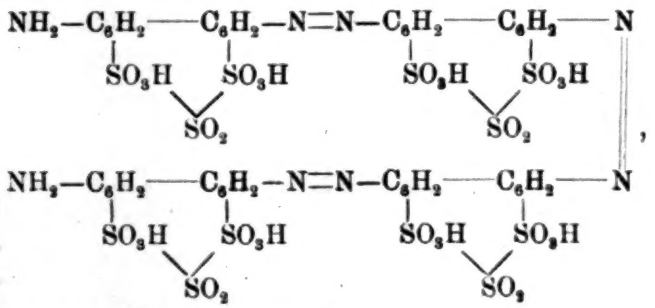
Der Bandrowski'schen Base — dem Oxydationsprodukt des p-Phenylendiamins, — wurde das Oxydationsprodukt aus p-Phenylendiaminsulfonsäure gegenübergestellt, indem die Oxydation im Sinne folgender Gleichung geleitet wurde:

$$3\,C_6H_3(NH_2)_2.SO_3H + 3O = 3\,H_2O + C_{18}H_{18}N_6S_3O_9.$$

Es wird ein Farbstoff erhalten, der sich wiederum diazotieren und verkuppeln läßt. Mit β-Naphtol z. B. gibt er ein tiefes Himbeerrot auf Wolle.

Über die Konstitution der neu dargestellten Verbindungen konnte man sich mehrere Bilder machen.

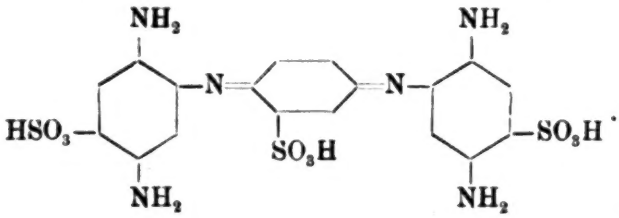
Der Farbstoff aus Benzidinsulfondisulfonsäure z. B. konnte nach Art eines chinoid polymerisierten p, p-Diaminoazodiphenyl von Kalb (II) konstituiert sein:



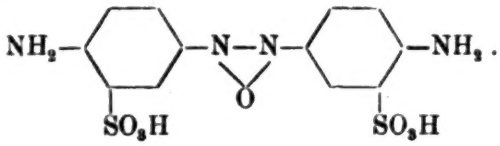
eventuell auch azinartig nach (IV),

[1]) Hugo Weil, Ber. 27, 3317.

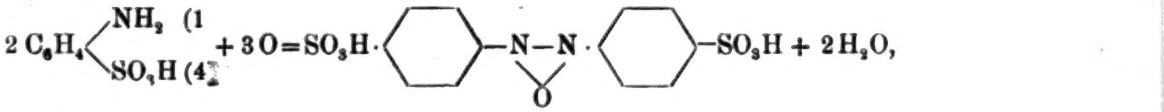
Oder nimmt man die p-Phenylendiaminsulfonsäure zum Ausgang, nach Art einer sulfonierten Bandrowski'schen Base:



Eine weitere Möglichkeit lag aber in einer azoxyartigen Verkettung vor:



Bezüglich der letzteren Möglichkeit konnte die Oxydation der Sulfanilsäure, unter Zugrundelegung der Gleichung:

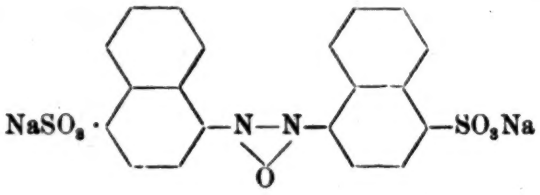


Aufschluß geben. Die Oxydation der Sulfanilsäure in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium führt zu einem zartfleischroten Pulver, das in Wasser mit gelber Farbe löslich ist. Die Lösung wird durch Zinnchlorür entfärbt. Das Endprodukt ist ein Farbstoff, der Wolle schwefelgelb anfärbt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_{12}H_{18}N_2S_2O_7Na_2$, entsprechend der Natriumverbindung obigen Azoxyproduktes.

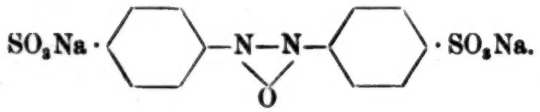
Wie die Sulfanilsäure verhält sich die Dibromsulfanilsäure[1]), die gar nicht erst isoliert werden muß. Ihre Azoxyverbindung färbt Wolle viel intensiver orangegelb, als der Sulfanilsäurefarbstoff.

Die 1-Naphtylamin-4-sulfonsäure (Naphtionsäure) verhält sich bei der Oxydation wie die Sulfanilsäure. Das rotbraune Oxydationsprodukt ist in heißem Wasser mit rotbrauner Farbe löslich; die Lösung wird durch Zinnchlorür beim Stehen entfärbt. Wolle wird gelb gefärbt. Interessant ist der Vergleich der letzteren Färbung mit der aus Azoxysulfanilsäure:

[1]) Heinichen, Ann. Chem. **253**, 269.

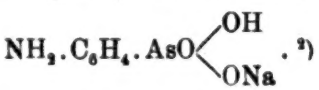


und

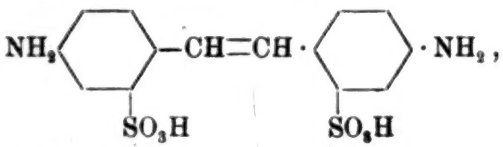


Die auxochrome Wirksamkeit des anellierten Benzolringes tritt lebhaft vor Augen.[1])

Leicht oxydabel ist auch die 1,8-Aminonaphtol-4,6-disulfonsäure und die p-Aminophenylarsinsäure (Atoxyl):



Die Diamidostilbendisulfonsäure:



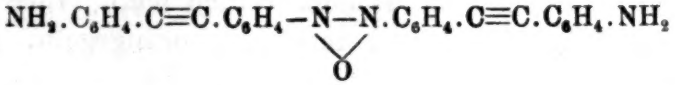
sowie das Diamidotolan:

$$NH_2.C_6H_4.C{\equiv}C.C_6H_4.NH_2,$$

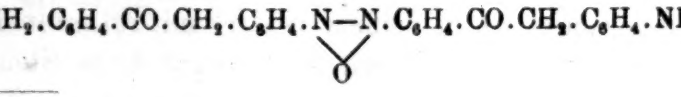
das als Amin mit dem Benzidin verglichen werden kann[3]), sind durch Ferricyankalium glatt oxydierbar.

Der Farbstoff aus Diamidostilbendisulfonsäure färbt Wolle gelbbraun, mit β-Naphtol verkuppelt, ziegelrot, mit 1-Amino-7-naphtol dunkelbraun.

Das Diaminoazoxytolan:



wurde analysiert; als Nebenprodukt entsteht Azoxy-Diamidodesoxybenzoin:



---

[1]) Hugo Kauffmann, Die Auxochrome, S. 18.

[2]) P. Ehrlich u. Bertheim, Ber. **40**, 3292.

[3]) Zincke u. Fries, Ann. Chem. **325**, 67; D. R. P. 45371, Kalle & Co, Biebrich a. Rh.

p, p′-Diamidodiphenylmethan liefert bei der Oxydation mit Ferricyankalium quantitativ die Azoxyverbindung:

$$NH_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{N-N}.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.NH_2,$$

wie durch die vollständige Analyse festgestellt wurde.

Versuche über die Oxydation von Anthranilsäure, p-Amidobenzoesäure usw. sind noch nicht abgeschlossen.

Die neuen Azoxyverbindungen entstehen teilweise so leicht, daß sie direkt auf der Faser erzeugt werden können. Ein elegantes Beispiel hierfür gibt die Benzidinmonosulfonsäure ab. Zieht man ein gut genäßtes Baumwollsträngchen kurze Zeit lang in einer alkalischen, wäßrigen Lösung von Benzidinmonosulfonsäure, und bringt das Strängchen nun, ohne vorher zu spülen, in ein Bad mit Ferricyankaliumlösung, so entsteht sofort eine olivengelbe, gleichmäßige Färbung auf der Faser, die nicht wegwaschbar ist. Überträgt man den gleichen Vorgang auf fertige Färbungen mit Kongorot oder Benzopurpurin 4 B

$$\left(\text{Tolidin}\begin{cases}\text{Naphtionsäure}\\ \text{Naphtionsäure}\end{cases}\right),$$

so zeigt sich auf der Faser ohne weiteres, daß sich ein chemischer Vorgang abspielt, der in der Nuanceänderung sinnfällig wird. Aus Benzopurpurin 4 B wurde durch Oxydation mit Ferricyankalium der Azoxyfarbstoff fertig dargestellt. Die mit demselben ausgeführte Färbung besitzt genau dieselbe Nüance, wie wenn die Färbung auf der Faser selbst erzeugt wurde. Im Gegensatz zu den feurigroten Tönen, mit denen Kongorot und Benzopurpurin 4 B die Faser färben, zeigen die mit Ferricyankalium in angedeuteter Weise behandelten gelbrote, fleischrote Nüancen.

Über die Oxydationsergebnisse bei Anilin, Toluidinen usw. kann heute noch nichts Sicheres mitgeteilt werden.

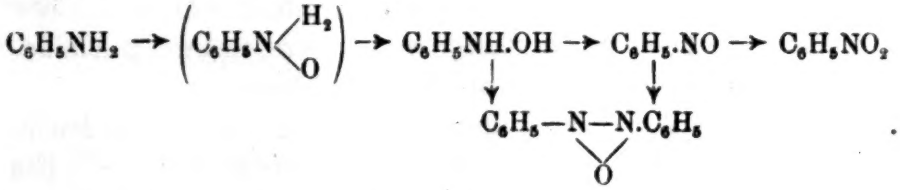
E. Bamberger und F. Tschirner[1]) wiesen darauf hin, daß sich unter den Oxydationsprodukten des Anilins häufig zwar Azo-, seltener aber Azoxybenzol (das sich glatt aus Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol bildet)[2]) gefunden hat.

---

[1]) E. Bamberger u F. Tschirner, Ber. 31, 1527.

[2]) E. Bamberger, Ber. 27, 1551.

Zurückzuführen wäre dies auf die enorme Oxydationsgeschwindigkeit des Phenylhydroxylamins, das so rasch in Nitrosobenzol übergeht, daß dieses in der Regel kein Phenylhydroxylamin vorfindet, mit welchem es sich zu Azoxybenzol vereinigen könnte:



In einer früheren Veröffentlichung berichtete E. Bamberger[1]), daß eine wäßrige Lösung von Phenylhydroxylamin mit verdünnter Natronlauge versetzt, beim Stehen bald reichliche Mengen von Nitrobenzol in Öltröpfchen ausscheidet, die aber bald wieder verschwinden, um nach achttägigem Stehen einem Kristallbrei von Azoxybenzol Platz zu machen.

Anilin in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium behandelt, wird zuerst ganz orangefarben, dann rasch immer dunkler; an der Oberfläche bildet sich eine rötliche, ölige Schicht und beim Stehen eine schwarze dicke Schmiere. Immer konnte starker Isonitrilgeruch beobachtet werden, dessen auch Bamberger Erwähnung tut. Das Einhalten einer bestimmten Temperetur scheint für den Reaktionsverlauf von größter Wichtigkeit zu sein.

Vor vielen Jahren wurden an Amidobenzolsulfonsäuren, sowie ihren Bromsubstitutionsprodukten[2]) Oxydationsversuche mittels Kaliumpermanganat ausgeführt. Limpricht[3]) wies darauf hin, daß erst nach Anwendung der 7 fachen (bei den gebromten Säuren der 9 fachen) Menge des theoretisch berechneten Kaliumpermanganats erst $^1/_4$ der Amidosäure in Azoverbindung verwandelt ist:

$$6\,C_6H_4(SO_3H).NH_2 + 4\,KMnO_4 =$$
$$3\,C_{12}H_8(SO_3H)_2.N_2 + 4\,MnO_2 + 4\,KHO + 4\,H_2O,$$

während die übrigen $^3/_4$ in Schwefelsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Ammoniak übergeführt sind. Außer dem

---

[1]) E. Bamberger, Ber. 27, 1551.
[2]) Rodatz, Ann. Chem. 215, 218.
[3]) Limpricht, Ber. 18, 1414; Laar, dies. Journ [2] 20, 264.

azobenzoldisulfonsauren Kalium erhielt Limpricht das Kaliumsalz der Azoxybenzolmonosulfonsäure:

$$KSO_3.C_6H_4.\underset{\diagdown\!\!\diagup\atop O}{N-N}.C_6H_5.2H_2O\ ;$$

jedoch nur in einer Ausbeute von 2 % der angewandten Sulfanilsäure.

Für das neue Verfahren sprechen nicht allein die damit erzielbaren vorzüglichen (meist quantitativen) Ausbeuten — die Ergebnisse für Anilin, Toluidine sind noch nicht spruchreif —, sondern auch noch ein anderer Umstand.

Es konnte der Nachweis erbracht werden, daß das Verfahren als Kreisprozeß durchführbar ist. Der eingeschlagene Weg war folgender:

I. p, p'- Diamidodiphenylmethan wurde im Sinne der Gleichung:

$$2\,NH_2.C_6H_4.CH_2\ C_6H_4.NH_2 + 3O =$$
$$NH_2.C_6H_4.CH_2C_6H_4.\underset{\diagdown\!\!\diagup\atop O}{N-N}.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.NH_2 + 2\,H_2O,$$

der Oxydation unterworfen. Die Azoxyverbindung fällt quantitativ aus; man filtriert und leitet in das Filtrat Chlor ein:

$$2\,K_3Fe(CN)_6 + 2\,KOH = 2\,K_4Fe(CN)_6 + H_2O + O$$
$$2\,K_4Fe(CN)_6 + 2\,Cl = 2\,K_3Fe(CN)_6 + 2\,KCl.$$

II. Mit der auf diese Weise regenerierten Ferricyankaliumlösung wurde sogleich ein neuer Oxydationsversuch ausgeführt, und zwar mit Dianisidin. Auch hier ist das Azoxyprodukt quantitativ erhältlich. Mit dem durch Einleiten von Chlor regenerierten Filtrat wurde dann

III. Naphtionsäure oxydiert (s. Exper, Teil S. 270).

Seit das Chlor durch Elektrolyse so billig aus den Chloralkalien gewonnen wird, tritt — wenn es sich um technische Anwendung handelt, — bei dem neuen Verfahren der Preis des Ferricyankaliums zurück. Das Ferricyankalium wird ja direkt durch Oxydation des gelben Salzes durch Einleiten von Chlor hergestellt, oder durch Elektrolyse bei Gegenwart von etwas Calciumsalz, wobei der anodische Sauerstoff eine glatte Oxydation bewirkt.[1]) So dürfte dieses Verfahren für die Technik vielleicht noch von Nutzen sein.

---

[1]) H. Ost, Lehrb. der chem. Technol. **1907**, S. 173.

Experimenteller Teil.

Oxydation von Benzidinsulfondisulfonsäure.

45,2 g benzidinsulfondisulfonsaures Natrium werden mit 200 ccm warmem Wasser versetzt, 130 ccm Natronlauge (13 proz.) zugefügt und unter stetem Rühren eine filtrierte Lösung von 131,6 g Ferricyankalium in 500 ccm Wasser einfließen lassen. (Temp. ca. 50°.) Sofort tritt intensive Farbstoffbildung ein. Nach dem Erkalten wird der Farbstoff ausgesalzen und getrocknet; er stellt ein braunes Pulver vor. Wolle wird von dem Farbstoff cochenillerot gefärbt. Die wäßrige Lösung des Farbstoffes wird in üblicher Weise diazotiert und mit alkalischer β-Naphtollösung verkuppelt. Nach dem Aussalzen erhält man ein kantharidenglänzendes Pulver, das sich in Wasser mit roter Farbe löst. Wolle und Seide werden intensiv rot angefärbt.

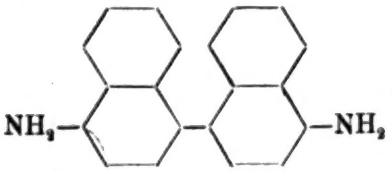
Werden wäßrige Lösungen von Benzidinsulfondisulfonsäureazoxyverbindung und Dinitrophenylpyridinchlorid zusammengegeben, so bildet sich augenblicklich ein cochenilleroter Niederschlag. Derselbe wird abgesaugt, gewaschen, dann mit Aceton behandelt, bis alles Dinitranilin entfernt ist. Der restierende Farbstoff ist in Wasser glatt löslich, und aus heißem Wasser umkristallisierbar. Er färbt Wolle gelbrot an. Dimethylaminobenzaldehyd erzeugt in der wäßrigen, etwas salzsauren Lösung sofort tief fuchsinrote Färbung und Ausfällung, die getrocknet fast wie Diamantfuchsin aussieht.

Oxydation von Benzidinmonosulfonsäure.

2,64 g Benzidinmonosulfonsäure werden mit 10 ccm heißem Wasser angeteigt, eine Lösung von 4 g Ätznatron in 35 ccm Wasser zugefügt und das Ganze durch etwas warmes Wasser in Lösung gebracht und eine filtrierte Lösung von 9,87 g Ferricyankalium in 35 ccm Wasser einfließen lassen. Der ausgesalzene Farbstoff präsentiert sich als braunes Pulver, das in kochendem Wasser glatt löslich ist.

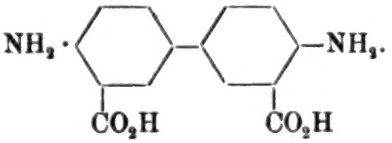
Auch dieser Farbstoff ist weiter diazotierbar und mit den verschiedensten Komponenten in Vereinigung zu bringen.

Oxydation von Naphtidin[1]),



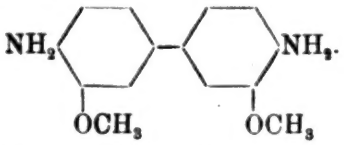
Naphtidin in Pyridin gelöst, mit Ammoniak versetzt, liefert mit Ferricyankaliumlösung sogleich einen bordeauroten Niederschlag, der abgesaugt, gewaschen und getrocknet, dasselbe Aussehen zeigt.

Oxydation von o-Diamidodiphensäure[2])
(Benzidindicarbonsäure),



8,14 g Benzidindicarbonsäure wurden mit heißem Wasser und 100 ccm verdünnter Natronlauge (13 prozent.) gelöst und mittels 40 g Ferricyankalium in 250 ccm Wasser oxydiert. Es tritt intensive Orangefarbe auf. Nach dem Aussalzen, Filtrieren und Trocknen gewinnt man ein rotbraunes Pulver, das in heißem Wasser schwer löslich ist.

Oxydation von Dianisidin,



4,88 g Dianisidin werden mit verdünnter Salzsäure versetzt, dann mit Natronlauge wieder alkalisch gestellt und nun 19,74 g Ferricyankalium in 200 ccm Wasser einfließen lassen. Es fällt sofort ein cochenilleroter Niederschlag, der filtriert, gewaschen und getrocknet eine dunkelrote Farbe besitzt. Ausbeute 4 g.

---

[1]) Nietzki u. Gall, Ber. 18, 3254; Julius, Chem. Ind. 1887, S. 97; Reverdin u. de la Harpe, Chem. Ztg. 1892, S. 1687.

[2]) Griess, Ber. 7, 1612; D. R. P. 43524; Friedländer II, S. 449; Bülow, Ber. 31, 2574.

0,1226 g Substanz gaben 12 ccm N bei 22° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{28}H_{28}N_4O_5$:	Gefunden:
N	11,2	10,98 %.

In heißem Wasser ist das Reaktionsprodukt nicht löslich; dagegen in siedendem Alkohol, und läßt sich aus der alkoholischen Lösung durch Wasser ausfällen. Leicht löslich ist es in wenig verdünnter Schwefelsäure und heißem Wasser zu einer braunen, mißfarbenen Lösung, die durch Zinnchlorür beim Stehen entfärbt wird. Die braune Lösung färbt Wolle und Seide ledergelb. Die alkoholische Lösung reagiert gut mit einer alkoholischen Lösung von Dinitrophenylpyridinchlorid:

4,8 g des Dianisidinoxydationsproduktes wurden in absolutem Alkohol gelöst, mit einer absolut alkoholischen Lösung von 2,8 g Dinitrophenylpyridinchlorid versetzt und auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt.

Bereits nach wenigen Minuten ist die Lösung tief karminrot gefärbt, sie wird noch heiß filtriert. Es hinterbleibt ein kristallinischer schwarzer Rückstand, der mit absolutem Äther gewaschen wird (2 g). Die karminrote, alkoholische Lösung wird nach dem Erkalten mit viel absolutem Äther gefällt, wodurch abermals eine schwarze Fällung mit goldgrünem Reflex erfolgt (2 g).

Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure und Wasser färbt Wolle stumpf lila.

Durch Diazotieren des Dianisidinoxydationsproduktes und darauf folgende Verkuppelung mit 2 Mol. Chromotropsäure ist ein Farbstoff erhältlich, der Wolle und Baumwolle blau färbt.

Oxydation von p-Phenylendiaminsulfonsäure.

2,24 g Phenylendiaminsulfonsäure werden mit wenig heißem Wasser übergossen, eine wäßrige Lösung von 2,1 g Ätzkali zugefügt und eine Lösung von 7,9 g Ferricyankalium in 50 ccm Wasser unter Umrühren zugegeben. Die Flüssigkeit nimmt dunkelbraune Farbe an; nach dem Erkalten fügt man gesättigte Kochsalzlösung zu, die jedoch nicht aussalzt. Nunmehr stellt man die Lösung mit verdünnter Salzsäure sauer; die Lösung nimmt Rotfärbung an. Durch Zusatz von viel

Alkohol läßt sich ein brauner Körper ausfällen, der getrocknet, ein chokoladefarbenes Pulver vorstellt, das in heißem Wasser mit roter Farbe löslich ist. Die Lösung färbt Wolle stumpfblaugrün. Läßt man das chokoladefarbene Pulver einige Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur mit etwas Wasserstoffsuperoxyd stehen (5 g mit 50 ccm H_2O_2 (3 prozent.)), so kann man direkt mit Glaubersalz und Schwefelsäure im kochenden Wasserbade färben. Es scheint eine nochmalige Oxydation, vielleicht in chinonimidartiger Weise stattzuhaben. Die Nuance wird dunkler, mehr nach Blau ziehend.

Der p-Phenylendiaminazoxyfarbstoff läßt sich auf Grund seiner freien Amidogruppen wiederum diazotieren und verkuppeln, z. B. mit β-Naphtol. Aus der roten Lösung ist der Farbstoff aussalzbar.

Er erzeugt auf Wolle ein schönes Himbeerrot, das beim Nachchromieren in ein Lederbraun übergeht.

Oxydation von Sulfanilsäure.

34.6 g Sulfanilsäure werden in warmem Wasser und Natronlauge gelöst; hierauf 197,4 g Ferricyankalium in zwei Liter Wasser zufließen lassen. Temperatur ca. 60°. Sofort tritt Farbenumschlag in ein dunkles Rotbraun ein. Nach dem Erkalten wird mit festem Kochsalz ausgesalzen und stehen lassen. Nach 12 Stunden wird filtriert, gut mit gesättigter Kochsallösung gewaschen und auf Ton getrocknet. Der schwachbraun gefärbte Körper wird mit etwas heißem Wasser übergossen und filtriert. Der größte Teil löst sich mit dunkelrotbrauner Farbe. Den hierbei auftretenden Isonitrilgeruch konstatiert v. Bandrowski auch beim p-Phenylendiamin. Zurückbleibt nur ein geringer, dunkel gefärbter Anteil. Die kalte Lösung wird mit absolutem Alkohol gefällt, filtriert und getrocknet. Es wird schließlich ein zartes, fleischrotes Pulver erhalten, das zur weiteren Reinigung noch zweimal in warmem Wasser gelöst, mit absolutem Alkohol gefällt, filtriert und mit 50 prozent. Alkohol gewaschen wurde. Das Pulver ist in warmem Wasser mit gelber Farbe leicht löslich. Die Lösung wird durch Zinnchlorür entfärbt. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist der Körper nicht löslich.

0,2051 g Substanz gaben bei 18° und 722 mm 13,1 ccm N.
0,3932 g Substanz gaben 0,1425 g Na_2SO_4.
0,1136 g Substanz gaben 0,1519 g CO_2 und 0,0233 g H_2O.
0,1312 g Substanz gaben 0,1778 g CO_2 und 0,0272 g H_2O.

	Berechnet auf $C_{12}H_8N_2S_2O_7Na_2$:	Gefunden:	
N	6,97	6,97	— %
Na	11,47	11,73	— „
C	35,82	36,44	36,89 „
H	1,99	2,28	2,28 „.

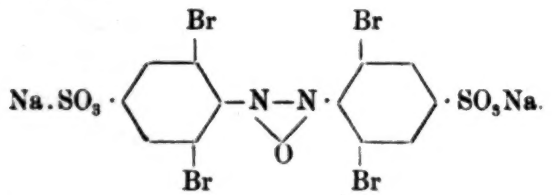
Da das Baryumsalz des entstandenen Farbstoffes schwer löslich ist und bei dem Oxydationsprozeß aus dem Ferricyankalium Ferrocyankalium entsteht, die beide von Chlorbaryum nicht gefällt werden, kann man direkt mit Chlorbaryum das Baryumsalz gewinnen und dieses zerlegen.

Das gleiche Verhalten wie die Sulfanilsäure zeigt die

2,6-Dibromanilin-4-sulfonsäure,

die behufs Oxydation gar nicht isoliert werden muß. „Man tröpfelt eine Lösung von 10 ccm Brom in 125 ccm Natronlauge (16 g enthaltend) in ein Gemisch aus 17,3 g Sulfanilsäure, 500 ccm heißem Wasser und 21 g Salzsäure (35 prozent.)."[1]) Zu dieser Lösung wird Natronlauge gegeben und eine Lösung von 98,7 g Ferricyankalium unter stetem Umrühren einfließen lassen. Es fällt ein schön gelber Körper aus, der filtriert und getrocknet, eine ziegelmehlrote Farbe besitzt.

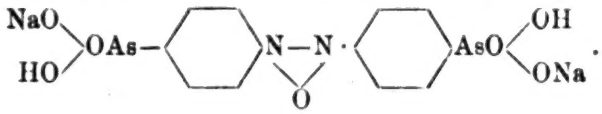
Ausbeute 25 g. Der Farbstoff löst sich leicht in heißem Wasser auf, die Lösung ist rotgelb gefärbt, Zinnchlorür entfärbt sie beim Stehen. Barytwasser erzeugt in der wäßrigen Lösung ein ziegelrotes Baryumsalz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit orangeroter Farbe. Wolle wird orangegelb gefärbt, viel intensiver, wie mit dem Sulfanil azoxyprodukt allein.



[1]) Heinichen, Ann. Chem. 253, 269.

Oxydation von p-Aminophenylarsinsäure (Atoxyl).

3,1 g Atoxyl, in Wasser gelöst, werden mit 9,9 g Ferricyankalium, in Wasser gelöst, und 10 ccm Natronlauge (1,3 g enthaltend) versetzt. Es zeigt sich sofort eine tief dunkelrote Färbung. Man stellt zunächst ein Baryumsalz dar, das man in die Natriumverbindung umwandelt. Bräunliches Pulver.



Oxydation von Diamidostilbendisulfonsäure.[1])

7 g Diamidostilbendisulfonsäure werden in Wasser und 45 ccm verdünnter Natronlauge (13 prozent.) gelöst und eine filtrierte Lösung von 19,74 g Ferricyankalium in 250 ccm Wasser eingerührt.

Eine tief orangerote Färbung beweist den Eintritt einer Reaktion. Nach einiger Zeit salzt man aus und gewinnt einen cochenilleroten Niederschlag, der in heißem Wasser mit braunoranger Farbe löslich ist. Die entstandene Verbindung ist in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe löslich; beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab.

Die Wollfärbung wurde im allgemeinen Teil (S. 258) erwähnt.

Oxydation von Diamidotolan.

3 g Diamidotolansulfat werden mit warmem Wasser übergossen, 70 ccm 13 prozent. Natronlauge zugefügt und dann eine

[1]) Im D. R. P. 86108 (Frdl. IV, S. 1018) wird ausgesprochen, daß Eigenschaften und Nüance der z. B. aus Diamidostilbendisulfonsäure erhaltenen Produkte von der Wahl des Oxydationsmittels und der Versuchsbedingungen abhängig sind. Dieser Anschauung kann ich nach meinen Beobachtungen nur beipflichten. Während bei der Oxydation mittels Natriumhypochlorit, Ammoniumpersulfat, sowie Ferricyankalium Produkte entstehen, die in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich sind, werden — wie ich später berichten werde — bei der Oxydation mit Ferrichlorid oder Quecksilberchlorid Verbindungen erzeugt, die mit konz. Schwefelsäure orangerote bzw. gelbe Färbungen bilden.

In obiger Patentschrift wird auch die Vermutung ausgedrückt, daß zwei oder mehrere Diaminostilben-Disulfonsäuremoleküle durch Azoxy-, bzw. Azobindung zusammengetreten seien.

Lösung von 7 g Ferricyankalium in 250 ccm Wasser zufließen lassen. Ein dunkelgelber, rasch braun werdender Niederschlag setzt sich zu Boden. Er läßt sich gut filtrieren und stellt wiederholt gewaschen und auf Ton getrocknet ein rotbraunes Pulver vor. Ausbeute 3 g. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Verbindung eine tieflila Färbung.

Zur weiteren Reinigung wird der braune Körper mit warmem Aceton, dann mit gewöhnlichem Alkohol behandelt. Es löst sich ein Teil heraus, nach dem Verdunsten des Acetons hinterbleibt eine gelbbraune Substanz, die scharf bei 188° bis 189° schmilzt. Voraussichtlich handelt es sich um das Oxydationsprodukt eines p-Diamidodesoxybenzoins.

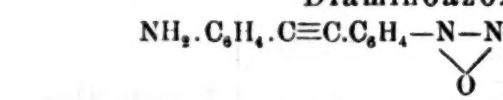
Das bei 100° getrocknete Hauptprodukt wurde analysiert.

1. 0,1193 g Substanz gaben bei 22° und 753 mm 14,1 ccm N.
2. 0,1032 g Substanz gaben bei 21° und 757 mm 11,8 ccm N.
3. 0,1074 g Substanz gaben bei 19° und 750 mm 12,2 ccm N.
1. 0,1047 g Substanz gaben 0,2985 g CO_2 und 0,0506 g H_2O.
2. 0,1099 g Substanz gaben 0,3140 g CO_2 und 0,0527 g H_2O.
3. 0,1141 g Substanz gaben 0,3241 g CO_2 und 0,0489 g H_2O.

	Berechnet für $C_{28}H_{20}N_4O$:	Gefunden:		
C	77,94	77,74	77,89	77,49 %
H	4,67	5,36	5,32	4,76 „
N	13,08	13,27	12,93	12,88 „.

Die gefundenen Zahlen stimmen befriedigend für ein:

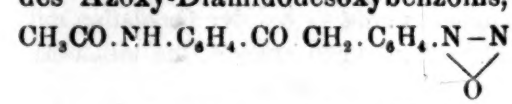
Diaminoazoxytolan,



Der bei 188°—189° schmelzende Anteil wurde mittels Essigsäureanhydrid acetyliert, wodurch ein hellgelber, zwischen 173°—178° unscharf schmelzender Körper erhalten wurde. Das Acetylprodukt wurde nach dem Umkristallisieren aus wenig Alkohol und Trocknen bei 100° analysiert.

0,1008 g Substanz gaben 0,2565 g CO_2 und 0,0511 g H_2O.

Wahrscheinlich handelt es sich um die Diacetylverbindung des Azoxy-Diamidodesoxybenzoins,



	Berechnet für $C_{32}H_{28}N_4O_5$:	Gefunden:
C	70,07	69,42 %
H	5,11	5,63 „.

Das Diaminoazoxytolan gibt mit Dimethylaminobenzaldehyd eine wohl charakterisierte Benzylidenverbindung. Man suspendiert die Azoxyverbindung in Wasser und etwas Salzsäure, fügt eine salzsaure Lösung der berechneten Menge Dimethylaminobenzaldehyd zu und rührt gut durch. Es bildet sich ein lebhaft roter Niederschlag, der abgesaugt, getrocknet und aus Methylalkohol umkristallisiert wird.

Oxydation von Diamidodiphenylmethan (4,4').

7 g p,p'-Diamidodiphenylmethan werden in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, aber alkalisch gemacht, nochmals 15 ccm Natronlauge (38° Bé.) hinzugegeben und 40 g Ferricyankalium, in 500 ccm Wasser gelöst, unter Rühren zufließen lassen. Die orangerote, allmählich rotbraun werdende Fällung wird gut gewaschen, filtriert und getrocknet. Ausbeute 7 g.

In verdünnter Salzsäure ist die Verbindung löslich. Wolle und Seide werden fleischrot gefärbt.

0,1017 g Substanz gaben bei 22° und 748 mm 12,6 ccm N.
0,1014 g Substanz gaben 0,2859 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{24}N_4O$:	Gefunden:
C	76,89	76,47 %
H	6,10	5,88 „
N	13,81	13,72 „.

$$NH_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.\overset{O}{N{=}N}.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.NH_2.$$

Über die Umwandlung der Azoxy- in Azoverbindungen, sowie über Umlagerungsversuche kann erst später berichtet werden.

Kreisprozeß. (Allgemeiner Teil, S. 261.)

I. Diamidodiphenylmethan (p,p').

1,98 g desselben werden in verdünnter Salzsäure gelöst, gerade wieder alkalisch gemacht, nochmals 10 ccm Natronlauge (1,3 g NaOH enthaltend) zugefügt und 9,9 g Ferricyankalium in 100 ccm Wasser zufließen lassen. Die augenblicklich eintretende orangerote Fällung wird filtriert, gewaschen und getrocknet. (Ausbeute quantitativ.) Das Filtrat, das neben starker Ferrocyanion- noch Ferricyanionreaktion gibt, wird durch ein Faltenfilter filtriert und in der hellgelb gefärbten

Lösung durch Einleiten von Chlor das Ferricyankalium regeneriert.

Die hierzu nötige Menge Chlor wird aus 1 g Kaliumpermanganat und 7 ccm Salzsäure (sp. Gew. 1,19) entwickelt.[1]) Das Chlor passiert einen Liebigschen Kugelapparat, der mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt ist. Zuletzt wird das Entwicklungskölbchen schwach erwärmt und schließlich mittels Kohlensäure das letzte noch im Apparat befindliche Chlor übergetrieben. Mit der auf diese Weise regenerierten Ferricyankaliumlösung wird sogleich ein neuer Oxydationsversuch durchgeführt, und zwar mit

II. Dianisidin.

2,44 g Dianisidin werden mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt, mit verdünnter Natronlauge wieder alkalisch gemacht, nochmals 10 ccm Natronlauge (1,3 g NaOH enthaltend) zugegeben, und die aus I regenerierte Ferricyankaliumlösung (auf $^1/_{100}$ Mol. berechnet) einfließen lassen. Es entsteht sofort eine orangerote Fällung; Ausbeute eines durch Umlösen gereinigten Produktes 2 g (statt der berechneten 2,5 g).

III. Wie in I wird auch hier das Filtrat wieder mit Chlor behandelt und eine neue Oxydation mit

1-Naphtylamin-4-sulfonsäure (Naphtionsäure)

ausgeführt. 2,45 g Natriumnaphtionat ($^1/_{100}$ Mol.) werden in wenig Wasser gelöst, 10 ccm Natronlauge (= 1,3 g NaOH) zugefügt und die aus Versuch II regenerierte Ferricyankaliumlösung einfließen lassen. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung, die mit festem Kochsalz ausgesalzen wird. Die rotbraune Fällung wird filtriert, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und auf Ton getrocknet.

Bei diesen Versuchen[2]) erfreute ich mich der eifrigen und geschickten Beihilfe meines Privatassistenten Herrn Dr. Paul Landauer, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank abstatte.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

[1]) Graebe, Ber. 35, 43, 2753.

[2]) Den verehrl. Direktionen der Farbenfabriken vormals Friedr. Baeyer & Co. Elberfeld, sowie der Aktiengesellschaft Kalle & Co. in Biebrich spreche ich für die Überlassung von Materialien nochmals verbindlichsten Dank aus.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.

Die Synthese der Glucosyringasäure;

von

F. Mauthner.

In Fortsetzung meiner Arbeiten über die Synthese der bei der Spaltung der verschiedenen Glucoside erhaltenen Oxycarbonsäuren[1]) bin ich auch dazu übergegangen, die so entstehenden Oxycarbonsäuren mit dem Rest des Traubenzuckers zu Glucosiden wieder aufzubauen. Ich bediente mich zu diesem Zwecke der von Michael[2]) aufgefundenen Glucosidsynthese, die in der Einwirkung von Acetochlorglucose auf die Alkalisalze der Phenole in alkoholischer Lösung besteht. Eine wichtige Verbesserung dieses Verfahrens haben Koenigs und Knorr[3]) ausgearbeitet, die statt der nur in seltenen Ausnahmefällen kristallisiert erhaltbaren Acetochlorglucose, die Acetobromglucose anwandten, die leicht kristallisiert. Außerdem haben sie den Prozeß beim β-Methylglucosid in zwei Phasen zerlegt: in die Kondensation der Acetobromglucose mit Methylalkohol zum Tetraacetylglucosid und in die nachherige Verseifung der Acetylverbindung mittels Barytlauge zum freien Glucosid. Für meine ersten Versuche wählte ich die Syringasäure, die ein leichter zugängliches Ausgangsprodukt ist, als die obenerwähnten Oxycarbonsäuren. Die Untersuchungen von Körner[4]), welche die Konstitution des aus der Syringa vulgaris isolierten Glucosids, des Syringins aufklärten, führten zu dem Resultat, daß das Syringin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die Glucosyringasäure übergeht, welche seinerseits durch verdünnte Säuren in Glucose

---

[1]) Ber. **41**, 2531 (1908); Ann. Chem. **370**, 368 (1909); Ber. **41**, 3662 (1908).

[2]) Ber. **14**, 2097 (1881). [3]) Ber. **34**, 957 (1901).

[4]) Gaz. chim. ital. **18**, 210 (1888); Auszug Ber. **22**, Ref. 106.

und Syringasäure gespalten wird. Es gelang vor einigen Jahren Graebe und Martz[1]), die Trimethylgallussäure partiell zu entmethylieren und so die Synthese der Syringasäure durchzuführen.

Mein Ausgangskörper war der Syringasäureester. Es lag nämlich eine Beobachtung von Michael[2]) vor, wonach die Salicylsäure nicht in normaler Weise mit Acetochlorglucose in Reaktion tritt, sondern unter Bildung eines Anhydrids aus zwei Molekülen Salicylsäure. Ich wandte deshalb, um die störende Wirkung der Carboxylgruppe zu eliminieren, deren Ester an. Der Syringasäuremethylester geht in alkalischer Lösung, beim eintägigen Schütteln, bei gewöhnlicher Temperatur mit einer äquivalenten Menge einer ätherischen Lösung von Acetobromglucose in den schön kristallisierten Tetraacetylglucosyringasäuremethylester über. Verseift man dieses Acetylderivat durch längeres Schütteln ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur mittels einer verdünnten Lösung von Barythydrat, so geht dasselbe unter Abspaltung der Acetylgruppen und gleichzeitiger Verseifung der Carboxylgruppe in die Glucosyringasäure über. Das synthetische Produkt erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit der von Körner durch Oxydation des Syringins erhaltenen Glucosyringasäure und hiernach ist dessen Konstitution auch durch die Synthese bestätigt.

Durch die Forschungen der letzten Jahre[3]) ist die Zahl der nicht nur als Oxydationsprodukte von Glucosiden, sondern auch in der Natur frei vorkommenden Glucosidsäuren sehr erweitert worden. Ich beabsichtige, meine Versuche in diesem Sinne weiterzuführen; durch das obige Verfahren oder Modifikationen desselben wird man eine große Anzahl von den Phenolcarbonsäuren sich ableitenden Glucosidsäuren synthetisch gewinnen können.

---

[1]) Ber. **36**, 216 (1903).

[2]) Ber. **15**, 1922 (1882).

[3]) K. Feist, Chem. Ztg. **32**, 918 (1908); M. Nierenstein, Ber. **43**, 1267 (1910).

Experimenteller Teil.

Synthese des Tetraacetylglucosyringasäuremethylesters.

Die als Ausgangsmaterial dienende Syringasäure stellte ich nach Graebe und Martz aus Trimethylgallussäure durch partielle Entmethylierung mittels Bromwasserstoffsäure dar. Zu den nachfolgenden Versuchen verwendete ich die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus siedendem Wasser gereinigte Säure von ganz scharfem Schmelzpunkte. Die so erhaltene Syringasäure wurde mit absolutem Methylalkohol und Salzsäuregas in ihren Methylester verwandelt. Der aus heißem Ligroin nochmals umkristallisierte wasserfreie Methylester schmolz bei 107°.

Zur Ausführung der Kondensation verfährt man wie folgt:

4 g auf obige Weise dargestellten, ganz reinen Syringasäuremethylesters wurden in einer Lösung von 1,2 g Natriumhydroxyd und 45 ccm Wasser aufgelöst. Diese Mischung wurde dann mit einer Lösung von 8 g β-Acetobromglucose (die seinerseits aus Äther umkristallisiert war) in 60 ccm reinem Äther auf der Schüttelmaschine 24 Stunden lang in kräftiger Bewegung gehalten. Hierauf wurde die ätherische Schicht im Scheidetrichter von der wäßrigen Lösung getrennt und die ätherische Lösung öfter mit verdünntem Alkali erschöpfend ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ beim freiwilligen Verdunsten den Acetylglucosyringasäuremethylester in langen Nadeln. Ausbeute 70%. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert.

0,1688 g Substanz gaben 0,3283 g CO_2 und 0,0855 g H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{30}O_{14}$:	Gefunden:
C	53,13	53,02 %
H	5,49	5,62 „ .

Der Tetraacetylglucosyringasäuremethylester kristallisiert in farblosen Nadeln, die bei 106°—107° schmelzen. Das Acetylprodukt ist leicht löslich in Alkohol und in Äther. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter dagegen in heißem Wasser.

Synthese der Glucosyringasäure.

Die Verseifung des Tetraacetylglucosyringasäuremethylesters erfolgt glatt beim mehrstündigen Schütteln mit einer

verdünnten Barytlösung unter gleichzeitiger Verseifung der Carboxylgruppe. Der überschüssige Baryt wird mit Kohlensäure entfernt, und das Baryumsalz der Glucosidsäure mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wodurch man die freie Glucosyringasäure erhält. 3 g des aus Alkohol umkristallisierten, ganz reinen Acetylglucosyringasäureesters wurden mit 200 ccm einer 6prozent. Baryumhydroxydlösung 24 Stunden lang an der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten, wobei vollständige Verseifung eintritt. Die klare Flüssigkeit wird mit Kohlensäure gesättigt, das ausfallende Baryumcarbonat abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde dann im Vakuum bei 10 mm Druck und einer 45° nicht übersteigenden Temperatur auf ein kleines Volumen eingeengt. Die Flüssigkeit wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte genau neutralisiert und durch eine Pukallsche Zelle filtriert. Aus dem im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeengten Filtrate kristallisierte die Glucosyringasäure beim Erkalten größtenteils aus. Aus der Mutterlauge konnten durch weiteres Einengen noch kleine Mengen weniger reinen Produktes gewonnen werden. Ausbeute 68 %. Das so gewonnene Produkt wurde zur weiteren Reinigung aus siedendem Wasser umkristallisiert.

0,1686 g Substanz gaben 0,3084 g CO_2 und 0,0843 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_{10}$:	Gefunden:
C	50,00	49,88 %
H	5,56	5,55 „.

Die synthetische Glucosyringasäure schmilzt kristallwasserhaltig bei 208°. Die im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure längere Zeit getrocknete wasserfreie Glucosidsäure schmilzt bei 225°. Ein nach den Angaben von Körner aus dem Syringin dargestelltes Vergleichs-Präparat zeigte die vollkommene Identität des natürlichen und künstlichen Produktes. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Glucose und in Syringasäure gespalten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auch auf andere Phenolcarbonsäuren ausgedehnt.

Budapest, den 10. Juni 1910.

Die Synthese eines neuen Gallacetophenontrimethyläthers;

von

F. Mauthner.

Von den aus dem Pyrogallol theoretisch sich ableitenden zwei Monomethylketonen ist bisher nur eines bekannt, das von Nencki und Sieber[1]) durch Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf Pyrogallol entstehende Gallacetophenon, also das 2,3,4-Trioxy-1-methylketon. Die große Verbreitung der verschiedenen Trioxybenzolderivate von der Substituentenstellung der Gallussäure im Pflanzenreiche veranlaßte mich seit einiger Zeit, den Trimethyläther auch der isomeren Verbindung, das 3,4,5-Trioxy-1-methylketon, synthetisch zu gewinnen. Die Synthese dieser Verbindung gelang mir nach zwei Verfahren. In dem ersten Falle ging ich von dem schon früher von mir dargestellten Trimethylgallusaldehyd[2]) aus. Ich benutzte die vor kurzem von Schlotterbeck und von H. Meyer[3]) aufgefundene interessante Ketonsynthese, welche in der Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Aldehyde in ätherischer Lösung besteht. Der Trimethylgallusaldehyd geht bei mehrwöchentlichem Stehen mit einer überschüssigen ätherischen Diazomethanlösung in das gesuchte Trimethylgallacetophenon über.

Bei der zweiten Darstellungsmethode ging ich vom Trimethoxybenzoylessigester aus, welchen man zweckmäßig aus Trimethylgallussäuremethylester und Essigäther durch Kondensation mit metallischem Natrium gewinnt. Der auf diesem Wege gewonene Trimethoxybenzoylessigester lieferte durch mehrstündiges Erhitzen mit verdünnten Säuren das 3,4,5-Trimethoxy-1-acetophenon. Diese Verbindung ist im experimentellen Teile der Arbeit durch mehrere Derivate näher charakterisiert.

---

[1]) Dies Journ. [2] **23**, 151, 538 (1881).
[2]) Ber. **41**, 920 (1908).
[3]) Ber. **40**, 479 (1907); Ber. **40**, 847 (1907).

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Diazomethan auf den Trimethylgallusaldehyd. — Den als Ausgangsmaterial dienenden Trimethylgallusaldehyd stellte ich nach der früher angegebenen Weise dar.[1]) Bei 14tägiger Einwirkung von überschüssigem Diazomethan blieben noch geringe Mengen des unveränderten Ausgangskörpers zurück.

8 g scharf getrockneter Trimethylgallusaldehyd wurden in wenig über Natrium getrocknetem Benzol gelöst, und die Lösung in 100 ccm wasser- und alkoholfreien Äther gegossen. Dann wurde das aus 25 ccm Nitrosomethylurethan auf übliche Weise entwickelte Diazomethan in 250 ccm wasserfreiem Äther aufgefangen. Die ätherische Lösung von Diazomethan wurde dann zu der obigen Lösung des Aldehyds zugegossen. Es trat nur eine geringe Gasentwicklung ein, die wahrscheinlich von Spuren von Wasser und Alkohol herrührte und die bald aufhörte. Nach 14tägiger Reaktionsdauer war der Äther noch gelb gefärbt. Das überschüssige Diazomethan wurde mit dem Äther abdestilliert, als Rückstand blieb ein gelb gefärbtes Öl übrig. Das Öl wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei der größte Teil konstant bei 10 mm Druck zwischen 173°—174° überging. Die Ausbeute betrug 80 %. Im Destillationskolben hinterblieben geringe Mengen eines höher siedenden Öles, welches nicht näher untersucht wurde. Nach kurzem Stehen des fraktionierten Öles im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure fing es an, teilweise zu kristallisieren. Die Kristalle wurden abgesaugt, das durchgesickerte Öl nochmals in den Exsikkator gelegt. Es schieden sich nach einigem Stehen noch geringe Mengen der Kristalle aus, die dann samt dem Öl auf einen Tonteller gegossen wurden und vollständig trocknen gelassen. Die Kristalle wurden entfernt und der Tonteller, welcher das Öl aufgesogen hatte, zerkleinert und mit Äther extrahiert. Die erste, sowie zweite Kristallausscheidung erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial und konnte mit dem Trimethylgallusaldehyd identifiziert werden. Von der ätherischen Lösung des Öles wurde das Lösungs-

[1]) A. a. O.

mittel abdestilliert, und das zurückbleibende Öl der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei es ganz unter 10 mm Druck bei 173°—174° überging. Dieses Öl erstarrte bald und wurde aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Nadeln, die bei 72° schmelzen.

0,1684 g Substanz gaben 0,3873 g CO_2 und 0,1053 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4$:	Gefunden:
C	62,85	62,70 %
H	6,66	6,94 „.

Dieser Körper ist das gesuchte 3,4,5-Trimethoxy-1-methylketon und wurde durch seine Derivate mit dem unten auf anderem Wege dargestellten Keton in allen Eigenschaften identisch gefunden. Da der Siedepunkt des Ketons dem des Trimethylgallusaldehyds sehr nahe liegt, so ist eine Trennung von unverändertem Ausgangsmaterial durch Destillation nicht möglich. Die obige Trennungsmethode ist eine mühsame und ist außerdem mit Verlusten verbunden; ich habe demzufolge die nachfolgende praktische Darstellungsmethode ausgearbeitet.

3,4,5-Trimethoxy-1-benzoylessigester.

Der zur Darstellung des Ketons nötige 3,4,5-Trimethoxy-1-benzoylessigester ist schon von Perkin und Weizmann[1]) durch Kohlensäureabspaltung aus dem bei der Einwirkung von Trimethylgalloylchlorid auf Natriumacetessigester entstehenden Trimethoxybenzoylacetessigester dargestellt worden. Ich gewann die Verbindung durch Kondensation von Trimethylgallussäuremethylester mit Essigsäureäthylester mittels metallischem Natrium nach dem Claisenschen Verfahren. Bei dieser Synthese war auch die von Kostanecki und Lampe[2]) vor kurzem gemachte Beobachtung zu berücksichtigen, wonach bei der Reduktion von Derivaten der Trimethylgallussäure die Methoxylgruppe durch Wasserstoff im Benzolkern ersetzt wird. Bei den von mir gewählten Versuchsbedingungen, wo ohne Lösungsmittel eine nur geringe Wasserstoffentwicklung stattfindet, tritt diese Reaktion nicht ein, und die Kondensation erfolgt in normaler Weise.

---

[1]) J. Chem. Soc. 89, 1649 (1906).
[2]) Ber. 41, 1327 (1908).

Den Trimethylgallussäuremethylester, welcher zuerst von Will[1]) durch Alkylierung des Gallussäuremethylesters gewonnen wurde, stellt man in sehr guter Ausbeute durch Veresterung der Trimethylgallussäure mit Methylalkohol und Salzsäure dar. Die Kondensation führt man wie folgt aus:

50 g durch fraktionierte Destillation gereinigter Trimethylgallussäuremethylester werden in einem Kolben mit 19,5 g reinem Essigsäureäthylester übergossen und mit 5l g feinem Natriumdraht mit Rückflußkühler 16 Stunden lang am Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit ist das Natrium vollständig in Lösung gegangen; dann wird vorsichtig mit Wasser versetzt und nach einigen Stunden Stehen ist der Trimethylbenzoylessigester in Lösung gegangen, während unveränderter Trimethylgallussäuremethylester (14 g) durch ein Faltenfilter von der Flüssigkeit getrennt wurde. Die filtrierte alkalische Lösung wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ein gelbes Öl ausfällt, das man in Äther aufnimmt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein Öl, welches bald erstarrt. Aus Methylalkohol umkristallisiert, schmilzt der Ester bei 95° und zeigt die von Perkin und Weizmann[2]) angegebenen Eigenschaften. Ausbeute 70 %.

3,4,5-Trimethoxy-1-methylketon.

Durch mehrstündiges Erhitzen des Trimethoxybenzoylessigesters mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt in guter Ausbeute die Umwandlung in das Trimethylgallacetophenon, wobei die gleichzeitige Säurespaltung nur in geringem Grade vor sich geht.

36 g Trimethoxybenzoylessigester wurden mit 200 ccm 25 prozent. Schwefelsäure 9 Stunden lang am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Die abgekühlte Flüssigkeit, die von Kristallen durchsetzt war, wurde mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge einigemal durchgeschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit fiel Trimethylgallussäure (7 g) aus. Von der ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert, wobei der ölige Rückstand bald zu einem Kristallklumpen erstarrte. Dieser wird durch frak-

[1]) Ber. 21, 2022 (1888). [2]) A. a. O.

tionierte Destillation im Vakuum gereinigt, wobei das Ganze konstant bei 10 mm Druck zwischen 173°—174° übergeht und sogleich erstarrt. Ausbeute 18 g. Das Destillat wurde aus Ligroin umkristallisiert, woraus es in farblosen Nadeln ausfällt, die bei 72° schmelzen.

0,1598 g Substanz gaben 0,3693 g CO_2 und 0,1004 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4$:	Gefunden:
C	62,85	63,01 %
H	6,66	6,97 „.

Das Trimethylgallacetophenon ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther. In kaltem Ligroin ist es schwerer löslich, leichter in der Wärme. Von siedendem Wasser wird es in reichlicher Menge aufgenommen. In Petroläther ist es in der Siedehitze auch sehr schwer löslich. Zur Charakterisierung des Ketons ist besonders das p-Nitrophenylhydrazon sehr geeignet. Man erhält das Nitrophenylhydrazon, indem man 1 g des Ketons in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure auflöst und die heiße Lösung mit einer erwärmten Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin in 20 ccm 50 prozentiger Essigsäure versetzt. Nach kurzem Erwärmen über freier Flamme scheidet sich das Hydrazon nach und nach in Nadeln aus; beim Erkalten ist die Ausscheidung fast vollständig. Die abgesaugten rotbraunen Kristalle werden zur weiteren Reinigung zweckmäßig aus heißem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 0,8 g.

0,1610 g Substanz gaben 0,3496 g CO_2 und 0,0849 g H_2O.
0,1839 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 22° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}O_5N_3$:	Gefunden:
C	59,12	59,21 %
H	5,50	5,85 „
N	12,17	11,83 „.

Das p-Nitrophenylhydrazon bildet rotbraune Nadeln, die bei 195°—196° schmelzen.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, schwerer dagegen in Benzol. Das Hydrazon ist unlöslich in Ligroin und in Petroläther. Zur Gewinnung des Semicarbazons löst man 1 g des Ketons in 20 ccm Alkohol und fügt eine Lösung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1 g calcinierter Soda, in wenig Wasser gelöst, hinzu. Nachher wird das Gemisch $^1/_4$ Stunde lang erwärmt, und beim Erkalten der Lösung fällt

das Semicarbazon fast vollständig aus. Aus siedendem Wasser umkristallisiert, schmilzt es bei 178°—179°.

0,1605 g Substanz gaben 0.3181 g CO_2 und 0,0956 g H_2O.
0,1936 g Substanz gaben 25,9 ccm N bei 22° und 759 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}O_4N_3$:	Gefunden:
C	53,93	54,04 %
H	6,36	6,26 „
N	15,35	15,12 „.

Das Semicarbazon ist leicht löslich in Alkohol, schwerer dagegen in Benzol. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. In Ligroin, Äther und Petroläther ist es unlöslich.

Die eingehende Untersuchung dieses neuen Gallacetophenontrimethyläthers behalte ich mir vor, auch beabsichtige ich, obiges Verfahren auf die Synthese anderer Oxyketone auszudehnen.

Budapest, den 10. Juni 1910.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

II. Über Ditolyläthan und Ditolyläthylen aus Paraldehyd und Toluol;

von

O. Fischer und **L. Castner.**

Wie in der vorhergehenden Abhandlung dargetan wurde, kommt es bei den von A. v. Baeyer aufgefundenen Aldehydkondensationen zur Erzielung guter Ausbeuten vor allem auf richtig gewählte Temperatur und Konzentration der Schwefelsäure an. Dies zeigt sich auch deutlich im Verhalten des Paraldehyds gegenüber Toluol. Obschon nämlich gerade in diesem Falle schon vor 36 Jahren[1]) recht gute Ausbeuten erhalten wurden, erreichten diese jedoch nicht entfernt die

[1]) O. Fischer, Ber. 7, 1195 (1874).

Theorie. Wir haben daher diese Versuche nochmals in Angriff genommen. Dabei wurden hauptsächlich folgende Punkte zur Erledigung gebracht:

1. Verbesserung der Ausbeute an Ditolyläthan aus Paraldehyd und Toluol;
2. Ist das so gewonnene Ditolyläthan einheitlich oder enthält es neben hauptsächlich Diparaditolyläthan noch Isomere?
3. Läßt sich die Ausbeute an β-Methylanthracen beim Durchleiten des Ditolyläthans durch glühende Röhren nicht etwa verbessern, da diese Ausbeute bisher immer nur einige Prozente der Theorie (im günstigsten Falle 6—8 %) betrug?
4. Gibt das schön kristallisierende Ditolyläthylen vom Schmelzp. 61°—62° in der Hitze auch β-Methylanthracen?
5. Läßt sich p-Ditolyläthylen zu Ditolyläthan reduzieren und gibt dieses letztere in der Hitze β-Methylanthracen?

Was Punkt 1. anbetrifft, so ist zu erwähnen, daß es gelang, die Ausbeute zu einer nahezu quantitativen zu gestalten, da die bei früheren Darstellungen beobachtete, sehr reichliche Harzbildung auf ein Minimum reduziert werden konnte.

Mehr Schwierigkeiten machte die Frage nach der Einheitlichkeit des Ditolyläthans aus Paraldehyd und Toluol. Daß dieses der Hauptsache nach aus Diparaditolyläthan bestehen muß, war schon durch die früheren Versuche bewiesen, indem bei der Oxydation desselben nur einheitliches Diparaditolylketon vom Schmelzp. 95° gewonnen wurde. Auch bei einem neueren Versuche, bei dem 100 g zwischen 287°—300° siedenden Ditolyläthans oxydiert wurden, konnte ein zweites Keton nicht aufgefunden werden, da auch aus den letzten Mutterlaugen nur die schönen Säulen des Paraketons erhältlich waren. Trotzdem ist dieses Ditolyläthan nicht ganz einheitlich, weil es auch nach mehrmaliger Rektifikation über metallischem Natrium nicht ganz konstant siedet, sondern innerhalb 289° — 297° (746 mm Druck) übergeht, weil ferner die Fraktion von 289°—293° mehr Methylanthracen liefert, als die höhere von 293°—297°. Dazu kommt, daß das einmal durch eine glühende, mit Bimstein geschickte, durch Fraktionierung wieder gereinigte Ditolyläthan beim zweiten

Passieren durch eine rotglühende Röhre kaum mehr β-Methylanthracen liefert. Der dieses letztere liefernde Bestandteil ist also aus dem Kohlenwasserstoff verschwunden (s. a. vorige Abhandlung).

Es ist daher schon wegen der geringen Ausbeute an β-Methylanthracen, die in keiner Weise zu steigern war, anzunehmen, daß nicht das Diparaditolyläthan die Ursache der Methylanthracenbildung ist, da man in diesem Falle eine Umlagerung annehmen müßte, sondern daß dem Rohkohlenwasserstoff, der bei weitem der Hauptsache nach die Dipara-Verbindung ist, eine kleine wechselnde Beimengung von Paraorthoditolyläthan beigemischt ist, wie ja z. B. das nach Zincke aus Benzylchlorid und Toluol entstehende Benzyltoluol neben der Paraverbindung auch etwas Orthobenzyltoluol enthält.

Bewiesen wird diese Ansicht auch dadurch, daß das schön kristallisierende, in Alkohol schwer lösliche, daher leicht zu reinigende Diparaditolyläthylen vom Schmelzp. 61°—62° beim Durchleiten durch eine mit Bimstein gefüllte rotglühende Röhre keine Spur β-Methylanthracen liefert, auch nicht das aus diesem durch Reduktion leicht erhältliche Diparaditolyläthan.

Darstellung des Ditolyläthans aus Paraldehyd und Toluol.

Nach vielen Versuchen können wir folgendes Verfahren als das bisher zweckmäßigste bezeichnen: 6 Kilo konzentrierte Schwefelsäure (66° Bé) wurden auf −20° abgekühlt, dann in kleinen Portionen 1500 g Toluol zugegeben und kräftig gerührt. Man ließ nun unter fortgesetztem Rühren 250 g Paraldehyd langsam zulaufen, wobei stets die Temperatur auf −15° bis −20° gehalten wurde. Nachdem aller Aldehyd eingetragen war, wurde die Masse noch 3—4 Stunden lang im Kältegemisch gerührt, und nun ließ man allmählich die Temperatur auf 0° steigen und goß die schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit in Eiswasser, wobei ein mit ganz wenig Harz durchsetztes Öl von milchiger Beschaffenheit sich abschied.

Man schüttelte mit Äther aus, wusch diese Lösung mit Natronlauge und dann mit Kochsalzlösung, trocknete scharf mit gepulvertem Ätzkali und rektifizierte. Man gewann dabei

950 g zwischen 289°—297° übergehendes Rohditolyläthan 78%) und 160 g höher siedender Kohlenwasserstoffe. Das Rohditolylmethan wurde nochmals über metallischem Natrium rektifiziert und lieferte so 920 g vollkommen farbloses Öl, das beim Abkühlen mit flüssiger Luft nur zähe wurde, ohne daß man irgend etwas kristallinisches bemerken konnte.

p-Ditolyläthylen aus Paraldehyd und Toluol.[1])

Hält man die eben geschilderten Bedingungen, namentlich fortwährendes Rühren und niedrige Temperatur ein, so erhält man kaum eine Spur von Ditolyläthylen, bei andersartigem Arbeiten jedoch etwa $^1/_4$—$^1/_3$ vom erhaltenen Ditolyläthan.

Wir verdanken Hrn. Dr. E. Hepp das folgende Verfahren: 1 Kilogramm reine destillierte Schwefelsäure wurde auf — 20° abgekühlt und nach und nach mit 50 g Paraldehyd unter zeitweisem Umschwenken (nicht Rühren) versetzt. Dann ließ man aus einem Tropftrichter gut gekühltes Toluol (350 g) zulaufen und schwenkte einigemale um. Die Temperatur hielt man 3—4 Stunden lang auf — 15° bis — 17°, dann nahm man die Masse aus der Kältemischung, ließ die Temperatur auf + 10° steigen und goß dann in Wasser. Es schied sich ein schmutzig graues, mit Harz durchzogenes Öl ab, das man mit Äther ausschüttelte. Nachdem die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser mehreremale ausgewaschen war, wobei ziemlich viel Harz entfernt wurde, trocknete man den Äther zänächst mit Kochsalz, dann mit Ätzkali, fällte aus der trocknen ätherischen Lösung durch Petroläther noch recht viel weißes Harz aus, filtrierte und destillierte nun zunächst im Ölbade den Äther und überschüssiges Toluol durch Erhitzen bis 130° ab. Der Rückstand wurde nun im Fraktionskolben zunächst unter gewöhnlichem Druck weiter destilliert und eine Fraktion (20 g) zwischen

[1]) Mein Freund, Dr. Eduard Hepp, Höchst a. M., teilte mir gelegentlich mit, daß in seinem Laboratorium von Hrn. Dr. Uhlenhuth bei Darstellung des Ditolyläthans aus Paraldehyd und Toluol auch beträchtliche Mengen von Ditolyläthylen erhalten wurden, und sandte mir einige Proben des erhaltenen Produkts. Es war dies ein helles, stark blau fluorescierendes Öl, in dem schöne farblose Kristalle des bei 61°—62° schmelzenden p-Ditolyläthylens auskristallisiert waren.

150°—180° besonders aufgefangen. Diese Fraktion gab bei nochmaliger Destillation etwa 6 g ziemlich konstant zwischen 156°—160° siedendes Produkt, das vielleicht Propylbenzol ist. Die geringe Menge gestattete leider nicht, die Substanz eingehender zu untersuchen. Nachdem diese Fraktion abdestilliert war, wurde unter vermindertem Druck von ca. 10 mm weiter fraktioniert, und die zwischen 160°—220° übergehende Hauptfraktion abermals bei 10 mm Druck destilliert.

Hierbei ging die Hauptmenge zwischen 167°—176° über. Diese Fraktion schied in einer Kältemischung 17 g Kristalle ab, die man vom öligen Ditolylmethan (60—70 g) absaugte. Die Kristalle wurden mit kaltem Alkohol nachgewaschen und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Infolge der verhältnismäßig schweren Löslichkeit dieses Kohlenwasserstoffs in Alkohol ist er leicht zu reinigen und kristallisiert in dicken, oft zolllangen flachen Prismen oder breiten tafelförmigen, wohlausgebildeten Kristallen von bisweilen $^1/_2$ g Gewicht Der Schmelzpunkt wurde bei 61°—62° gefunden.[1])

0,1615 g Substanz gaben 0,5458 g CO_2 und 0,1133 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}$:	Gefunden:
C	92,3	92,17 %
H	7,7	7,80 „.

Das p-Ditolyläthylen ist bekanntlich zuerst von E. Hepp[2]) aus Dichloräther, Toluol und konzentrierter Schwefelsäure als Öl erhalten worden. Später wurde es nach verschiedenen anderen Verfahren erhalten, von Bistrzycki und Reintke aus Ditolylpropionsäure und konzentrierter Schwefelsäure, wobei diese Forscher den Kohlenwasserstoff kristallisiert vom Schmelzpunkt 61° erhielten (a. a. O.).

Dann hat denselben Körper auch Masson[3]) nach Grignard aus p-Bromtoluol, Essigäther und Magnesium dargestellt. Wir haben die verschiedenen Methoden geprüft und die von Bistrzycki und Reintke als die bequemste gefunden, zumal man die Ausbeute an Ditolylpropionsäure aus Brenztraubensäure u. Toluol, die zuerst von C. Böttinger

[1]) Vergl. A. Bistrzycki u. Reintke, Ber. 38, 840 (1905).
[2]) Ber. 7, 1413 (1874).
[3]) Centralbl. 1901, I, S. 725 u. 1902, II, S. 1209.

und Haiss[1]) beschrieben wurde, nahezu quantitativ gestalten kann, wenn man bei der Kondensation flott mit Rührwerk durcheinander mischt. Ebenso verläuft die Überführung in Ditolyläthylen nach Bistrzycki und Reintke sehr glatt.

Nachdem wir durch diese Darstellungen des p-Ditolyläthylens auf verschiedenen Wegen etwa 100 g dieses Kohlenwasserstoffs gewonnen hatten, konnten wir damit einige weitere Versuche anstellen.

ω-Bromparaditolyläthylen. Läßt man gleiche Moleküle des Kohlenwasserstoffs und Brom, beide in trocknem Schwefelkohlenstoff gelöst, bei 0° zusammenwirken, so erhält man eine farblose Lösung, die, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet, schöne farblose Tafeln oder Blättchen abschied. Dieses Bromadditionsprodukt ist aber sehr unbeständig und beginnt beim Herausnehmen aus dem Exsikkator alsbald Bromwasserstoff auszustoßen. Diese Abspaltung von HBr geht vollständig vor sich, wenn der Schwefelkohlenstoff durch Erwärmen abdestilliert wird. Es bleibt dann ein dickes gelblich gefärbtes Öl zurück, das bald erstarrt. Aus Methylalkohol gewann man die Substanz nach Entfärben mit Tierkohle in schönen farblosen zentimeterlangen Prismen vom Schmelzpunkte 53°—54°. Die Verbindung wird aus Petroläther auch in einer würfelförmigen Modifikation gewonnen, die man auch aus Methylalkohol nach längerem Stehen der Prismen im Lösungsmittel erhielt.

0,1310 g Substanz gaben 0,3217 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.
0,1255 g Substanz gaben 0,0835 g AgBr.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}Br$:	Gefunden:
C	66,9	66,9 %
H	5,2	5,36 „
Br	27,9	28,3 „.

Beim Durchleiten von reinem p-Ditolyläthylen durch eine mit Bimsstein gefüllte rotglühende 60 Zentimeter lange Röhre wurde keine Spur von *β*-Methylanthracen erhalten, vielmehr war neben etwas abgeschiedener Kohle der meiste Kohlenwasserstoff unverändert und konnte leicht wieder gewonnen werden.

---

[1]) Ber. 14, 1596 (1881) u. 15, 1474.

Reduktion des p-Ditolyläthylens zu p-Ditolyläthan. Sorgfältig umkristallisiertes Ditolyläthylen vom Schmelzpunkte 61°—62° wurde in der 10—20fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und unter fortwährendem Sieden die zwei- bis dreifache Menge von Natrium in kleinen Dosen eingetragen. Bei 20 g angewandter Substanz wurde etwa 4 Stunden lang gekocht. Man vertrieb nun den Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf, extrahierte den Rückstand mit Äther, trocknete zuerst mit Ätzkali und hierauf mit metallischem Natrium. Dann wurde fraktioniert, wobei in nahezu quantitativer Weise das reine p-Ditolyläthan zwischen 296° bis 298° (730 mm) überging. Es bildet so ein helles, nahezu farbloses Öl ohne auffällige Fluorescenz und konnte in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung lieferte es glatt p-Ditolylketon, indem die gewonnenen schönen farblosen Prismen bei 95° schmolzen.

0,1928 g Substanz gaben 0,6440 g CO_2 und 0,1555 g H_2O.

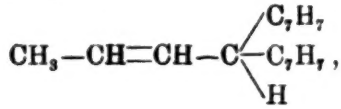
	Berechnet für $C_{16}H_{18}$:	Gefunden:
C	91,4	91,1 %
H	8,6	9,0 „.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, liefert auch dieses zweifellos reine p-Ditolyläthan beim Durchleiten durch eine glühende Röhre kein β-Methylanthracen. Zu diesem Zweck wurden 20 g aus einem Kölbchen im Luftstrome langsam durch die rotglühende 60 Zentimeter lange, bimssteingefüllte Röhre geschickt. Es sammelte sich in der Vorlage ein braunes Öl, das mit einer sehr geringen Menge farbloser Kristalle durchsetzt war. Der Inhalt der Vorlage wurde rektifiziert, wobei das unveränderte Ditolyläthan bis 300° überging; darüber destillierte die feste Substanz, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 178° erhalten wurde. Die Menge reichte nicht zur Analyse, jedoch ist die Substanz, wie schon der Schmelzpunkt zeigt, kein β-Methylanthracen.

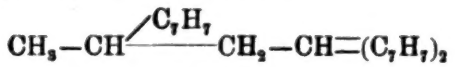
Kondensation von Crotonaldehyd und Toluol.

Die auffällige Bildung des p-Ditolyläthylens neben Ditolyläthan bei dem oben geschilderten Verfahren findet wohl

dadurch eine Erklärung, daß ein Teil des Paraldehyds in Crotonaldehyd übergeht. Wird bei der Einwirkung des Paraldehyds auf Toluol lebhaft gerührt, so verläuft die Kondensation so rasch, daß fast nur Ditolyläthan entsteht; rührt man nicht, so hat die konzentrierte Schwefelsäure Gelegenheit, aus dem Paraldehyd Crotonaldehyd zu bilden, zumal sich das Toluol, da es in konzentrierter Schwefelsäure viel schwerer löslich ist, als der Paraldehyd, als oben aufschwimmendes Öl der Reaktion leichter entziehen muß, wenn nicht sorgfältig gerührt wird. Man weiß ja jetzt auch, dank den Untersuchungen von M. Delépine[1]), daß Paraldehyd durch konzentrierte Schwefelsäure sehr beträchtliche Mengen Crotonaldehyd gibt. Ist dies aber bei der Reaktion vom Paraldehyd und Toluol der Fall, so ist Gelegenheit gegeben, daß sich der Crotonaldehyd ebenfalls an der Kondensation beteiligt und intermediär Ditolylbutylen,



bildet. Nun weiß man aus den Versuchen von Krämer und Spilker[2]), daß solche ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Styrol, in der Kälte mit Toluol, Xylol usw. unter dem Einfluß von Schwefelsäure Additionsprodukte bilden. So könnte auch das Ditolylbutylen mit Toluol zunächst



liefern, das sich dann in Ditolyläthylen und Propylbenzol[3]) spaltet. Es gelang zwar nicht, bei der Einwirkung von Crotonaldehyd auf Toluol solche Zwischenprodukte zu fassen, da hierbei die reichliche Harzbildung die Untersuchung so überaus erschwert, jedoch konnten dabei beträchtliche Mengen von p-Ditolyläthylen konstatiert werden.

Der nach Delépine gewonnene mehrmals rektifizierte Crotonaldehyd wurde mit Toluol und konzentrierter Schwefelsäure genau in derselben Weise behandelt, wie dies oben bei

---

[1]) Compt. rend. **147**, 1316; Centralbl. **1909**, I, S. 437.
[2]) Ber. **23**, 3170 u. 3269 (1890).
[3]) Vielleicht auch Äthyltoluol.

der Darstellung von Ditolyläthylen aus Paraldehyd beschrieben ist. Man gewann auch hierbei eine Hauptfraktion, die unter 10 mm Druck zwischen 160°—180° überging und in der Kälte zu einem Brei erstarrte. Man saugte ab, wusch mit kaltem Alkohol und kristallisierte die Masse aus heißem Alkohol, wobei das p-Ditolyläthylen in prächtigen weißen Tafeln vom Schmelzzp. 61°—62° gewonnen wurde.

III. Über Tetramethylchrysanilin;

von

O. Fischer und **Edg. Schmidt.**

Seitdem der eine von uns mit Körner[1]) vor 26 Jahren das Chrysanilin als Diaminophenylacridin erkannt hatte, fehlt es nicht an Synthesen der verschiedensten Farbstoffe vom Typus des Chrysanilins.

Von diesen Synthesen ist aber keine für die Konstitution des Chrysanilins entscheidender gewesen, als die von O. Fischer und Körner aus Ortho-Diparatriaminotriphenylmethan entdeckte (a. a. O.).

Diese Synthese klärte nicht nur mit einem Schlag die Stellung der Aminogruppen auf, sondern gab auch über die Beziehungen des Chrysanilins zur Triphenylmethangruppe, da ja bekanntlich Chrysaniline zuerst als Nebenprodukte der Fuchsinschmelze beobachtet wurden, vollkommenen Aufschluß. Schon damals[2]) wurde erwähnt, daß das aus dem Kondensationsprodukt des Orthonitrobenzaldehyds mit Dimethylanilin[3]) erhältliche Orthodiparatetramethyltriaminotriphenylmethan mit Arsensäure einen gelben Farbstoff gebe, der vielleicht Tetramethylchrysanilin sei. Die Untersuchung ruhte dann längere Zeit, weil die Ausbeute bei der Oxydation der Leukobase mit

---

[1]) O. Fischer u. Körner, Ber. **17**, 203 (1884) und Ann. Chem. **226**, 175.

[2]) Ann. Chem. **226**, 190 (1884).

[3]) Ber. **16**, 1304 (1883) u. **15**, 682 (1882).

Arsensäure sehr gering war. Erst vor kurzem wurde gefunden, daß hierbei das Quecksilberoxyd ein gutes Oxydationsmittel ist, so daß wir die Untersuchung wieder aufnehmen konnten.

Darstellung des Tetramethylchrysanilins.

Die Leukobase wurde nach dem früher beschriebenen Verfahren [1]) hergestellt und besaß den dort angegebenen Schmelzpunkt (126°).

Zu bemerken ist noch, daß schon bei der Reduktion des Nitrokörpers etwas eines Acridinfarbstoffes entsteht, da die ätherische oder Benzollösung des rohen Aminoprodukts gelb gefärbt ist und die charakteristische Acridinfluorescenz zeigt.

10 g Leukobase wurden in 200 ccm Xylol gelöst, dann im Ölbade zum Sieden erhitzt und nach und nach löffelweise 30—40 g gelbes Quecksilberoxyd eingetragen. Die Operation dauerte 12—15 Stunden lang. Man filtrierte nun die gelbe, stark grün fluorescierende Lösung vom Quecksilberoxyd ab, trieb das Xylol mit Wasserdampf ab, löste den braunen harzigen Rückstand in siedender verdünnter Salzsäure (1:4) und filtrierte die rote Lösung. Nach längerem Stehen in der Kälte waren $1^1/_2$—2 g prächtige metallglänzende rote Nadeln auskristallisiert, die vollkommen rein waren. Die Mutterlauge hiervon schied, nach Eindampfen auf die Hälfte, mittels Chlornatrium noch eine zweite Kristallisation ab. Dabei bleibt deren Mutterlauge noch stark rot gefärbt. Um auch den noch darin enthaltenen Farbstoff zu gewinnen, wurde konzentrierte Jodkaliumlösung zugesetzt, wodurch das sehr schwer lösliche jodwasserstoffsaure Salz des Farbstoffs gefällt und durch mehrmalige Kristallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Immerhin gehen nur etwa 40% der Leukobase in den roten Farbstoff über, ein beträchtlicher Teil wird nämlich zum Carbinol, Tetramethyltriaminotriphenylcarbinol, oxydiert, was leicht dadurch zu erkennen ist, daß die Mutterlauge des roten Farbstoffs nach Versetzen mit Kalilauge durch Extraktion mit warmem Benzol farblose Nadeln gibt, die durch Erwärmen mit Essigsäure schön blau werden.

[1]) Ber. 15, 683.

Salzsaures Salz des Tetramethylchrysanilins, $C_{23}H_{23}N_3\,2\,HCl$.

0,1414 g Substanz gaben 0,0974 g AgCl.

	Berechnet für $C_{23}H_{23}N_3\,2\,HCl$:	Gefunden:
Cl	17,15	17,03 %.

Das aus dem salzsauren Salz mit Platinchlorid gewonnene Platinchloridsalz kristallisiert zwar in prächtigen schwer löslichen roten Nadeln, gab aber stets zu geringen Platingehalt (schwankend von 23—25,5 %), so daß dem normalen Salz, $C_{23}H_{23}N_3H_2PtCl_6$, das 25,97 % Pt verlangt, etwas vom sauren Salz beigemischt ist (17,8 % Pt-Gehalt).

Das Pikrat des Tetramethylchrysanilins wurde aus der Lösung des salzsauren Salzes mit wäßrigem Natriumpikrat in prächtigen dunkelroten Nadeln erhalten. Obschon das Pikrat längere Zeit bei 108° getrocknet wurde, gab es 1½ % Kohlenstoff zu wenig und scheint daher Kristallwasser zu enthalten[1]), jedoch könnten die Verhältnisse auch so liegen, wie beim platinchlorwasserstoffsaurem Salz, d. h. das Pikrat könnte ein Gemisch von Mono- und Dipikrat sein.

0,1943 g Substanz gaben 0,4334 g CO_2 und 0,0858 g H_2O.
0,1396 g Substanz gaben 0,3086 g CO_2 und 0,0593 g H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{23}N_3.C_6H_3N_3O_7 + H_2O$:	Gefunden: I.	II.
C	59,0	59,4	59,3 %
H	4,76	4,75	4,94 „.

Salpetersaures Salz. Bekanntlich zeichnen sich das Chrysanilin und auch die Chrysotoluidine der Fuchsinschmelze durch die Schwerlöslichkeit der Nitrate aus, so daß man, wie A. W. Hofmann gefunden hat, selbst aus sehr stark verdünnten Lösungen der salz- oder schwefelsauren Salze die Nitrate mittels Salpeter abscheiden kann. Ein gleiches Verhalten zeigt das Tetramethylchrysanilin nicht; vielmehr ist gerade das salpetersaure Salz desselben sehr leicht löslich. Dieses Salz gewinnt man daher am besten aus der Base, die man in verdünnter Salpetersäure löst und mit Alkohol und

[1]) Auch A. W. Hofmann nimmt im Pikrat des Chrysanilins (aus der Fuchsinschmelze) 1 Mol. Kristallwasser an, obschon er bei 100° trocknete [Ber. 2, 379 (1869)].

Äther versetzt, worauf sich das salpetersaure Salz als Kristallpulver absetzt. Aus wenig heißem absolutem Alkohol und durch vorsichtigen Zusatz von Äther gewannen wir es in prächtigen braunroten Säulen mit grünem Reflex.

0,1320 g Substanz gaben 0,3301 g CO_2 und 0,077 g H_2O.
0,1273 g Substanz gaben 16,6 ccm N_2 bei 24° und 742 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{23}N_3HNO_3$:	Gefunden:
C	68,3	68,1 %
H	5,9	6,4 „ .

Dieses Salz ist also ein Mononitrat.

Base $C_{23}H_{23}N_3$. Fällt man die Auflösung eines der vorhin beschriebenen Salze in heißem verdünntem Alkohol mit Ammoniak, so erhält man beim Erkalten die Base in schönen gelben, konzentrisch gruppierten Nadeln. Aus Benzol gewann man sie in größeren rötlichgelben Prismen vom Schmelzp. 229° bis 230°. Die Lösungen derselben in Äther, Benzol usw. gleichen durchaus denen des Chrysanilins, und zeigen auch die charakteristische gelbgrüne Fluorescenz.

Bei der Analyse der Base wird häufig zu wenig Kohlenstoff gefunden, da die Substanz, besonders wenn man im Anfang der Verbrennung zu rasch hoch erhitzt, eine sehr schwer verbrennbare graphitartige Kohle abscheidet.

0,1377 g Substanz gaben 0,4075 g CO_2 und 0,0867 g H_2O.
0,1394 g Substanz gaben 15,3 ccm N bei 19° und 741 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{23}N_3$:	Gefunden:
C	80,9	80,7 %
H	6,7	7,0 „
N	12,3	12,3 „ .

Die Substanz war im Xylolbade getrocknet worden.

Die Färbungen der Salze des Tetramethylchrysanilins sind bedeutend rotstichiger, als die des Chrysanilins.

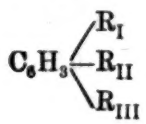
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Christiania.

Über einige höhere Benzolhomologe;

von

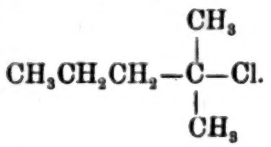
Erling Schreiner.

Durch eine Verknüpfung der Reaktionen von Barbier-Grignard und Friedel-Craffts läßt sich eine ganze Reihe neuer Synthesen voraussehen. So habe ich auf Veranlassung von Herrn Dr. Bödtker die genannten Reaktionen zur Darstellung einiger Benzolhomologe vom Typus



benutzt.

Dimethyl-n-propylchlormethan,



Das entsprechende Carbinol wurde in bekannter Weise aus n-Propylmagnesiumbromid und Aceton erhalten. Hier, wie bei den nachfolgenden Synthesen, wird die Ausbeute an Carbinol durch einen Überschuß des Grignardschen Reagens wesentlich vergrößert. Das Carbinol, vom Siedep. 120° bis 125°, wurde unter Abkühlung mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt, wobei sich das Chlorid bald abschied. Es wurde vom gebildeten Wasser getrennt und durch Zuleiten von trockner Kohlensäure und Stehenlassen über Natronkalk im Exsikkator von überschüssigem Chlorwasserstoff befreit. Alsdann wurde unter Anwendung des Destillationsaufsatzes von Vigreux fraktioniert. Das so erhaltene Chlorid siedete bei 110°—113°.

	Berechnet für $C_9H_{13}Cl$:	Gefunden:
Cl	29,41	28,83 %

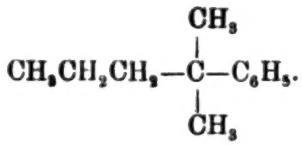
Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16,5^0} = 1{,}41476$, sein spezifisches Gewicht $d_{4^0}^{15^0} = 0{,}8678$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 34{,}77.$$

Berechnet für $C_9H_{13}Cl$: $R_m = 34{,}67$.

Das Chlorid ist, ebenso wie die anderen später beschriebenen tertiären Chloride, ziemlich unbeständig. Es spaltet nach einiger Zeit Chlorwasserstoff ab; daher die etwas niedrigen Zahlen bei den Chlorbestimmungen.

Dimethyl-n-propylphenylmethan,



Dieses tertiäre Hexylbenzol wurde in üblicher Weise[1]) nach Friedel-Crafts dargestellt. Auf 1 Mol. Chlorid kommen etwa 10 Mol. Benzol und möglichst wenig Aluminiumchlorid, in diesem Falle ungefähr 20 % des angewandten Alkylchlorids. Aus 75 g Chlorid wurden 50 g Kohlenwasserstoff vom Siedep. 205°—206° erhalten.

	Berechnet für $C_{12}H_{18}$:	Gefunden:
C	88,81	88,57 %
H	11,19	11,85 „

0,7000 g Substanz, in 20,65 g Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 1,000°.

Berechnet für $C_{12}H_{18}$:	Gefunden:
M = 162,1	169,1.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16,5^0} = 1{,}49554$, sein spezifisches Gewicht $d_{4^0}^{10^0} = 0{,}8796$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = 53{,}79.$$

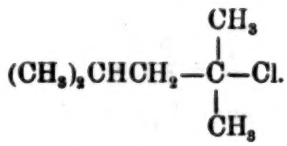
Berechnet für $C_{12}H_{18}$: $R_m = 54{,}05$.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **81**, 558.

Der Kohlenwasserstoff bildet, ebenso wie die unten beschriebenen, eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit.

Dimethylisobutylchlormethan,



Das entsprechende Carbinol wurde aus Isobutylmagnesiumbromid und Aceton erhalten, Siedep. 130°—133°. Durch Sättigung mit Chlorwasserstoff entstand das Chlorid, Siedepunkt 126°—127°.

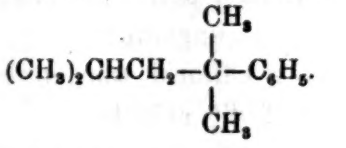
	Berechnet für $C_7H_{15}Cl$:	Gefunden:
Cl	26,35	25,66 %

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16,5°} = 1{,}42015$, sein spezifisches Gewicht $d_{4°}^{10°} = 0{,}8650$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = 39{,}27.$$

Berechnet für $C_7H_{15}Cl$: $R_m = 39{,}38$.

Dimethylisobutylphenylmethan,



Dieses tertiäre Heptylbenzol wurde gerade so wie das oben beschriebene Hexylbenzol dargestellt. Siedep. 218°.

	Berechnet für $C_{13}H_{20}$:	Gefunden:
C	88,56	88,33 %
H	11,44	11,29 „

0,3386 g Substanz in 20,65 g Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,478°.

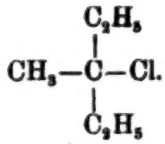
Berechnet für $C_{13}H_{20}$:	Gefunden:
M = 176,2	171,5.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16,5°} = 1{,}49383$, sein spezifisches Gewicht $d_{4°}^{15°} = 0{,}8741$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = 58{,}67.$$

Berechnet für $C_{13}H_{20}$: $R_m = 58{,}65$.

Methyldiäthylchlormethan,



Das entsprechende Carbinol wurde durch Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Äthylacetat und Spaltung des gebildeten Komplexes durch wäßrige Schwefelsäure erhalten. Siedep. 120°—123°. Durch Sättigung mit Chlorwasserstoff entstand das Chlorid, Siedep. 116°. Butlerow gibt den Siedepunkt 110° an.

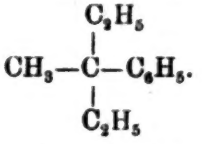
	Berechnet für $C_6H_{13}Cl$:	Gefunden:
Cl	29,41	29,85 %

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16,5^0} = 1{,}42315$, sein spezifisches Gewicht $d\,\frac{14^0}{4^0} = 0{,}8893$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = 34{,}53.$$

Berechnet für $C_6H_{13}Cl$: $R_m = 34{,}67$.

Methyldiäthylphenylmethan,



Dieser, mit dem oben beschriebenen Hexylbenzol isomere Kohlenwasserstoff wurde in ganz analoger Weise nach Friedel-Crafts dargestellt. Siedep. 204°—206°.

	Berechnet für $C_{12}H_{18}$:	Gefunden:
C	88,81	88,17 %
H	11,19	10,89 „ .

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16,5^0} = 1{,}49724$, sein spezifisches Gewicht $d\,\frac{15^0}{4^0} = 0{,}8773$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = 54{,}09.$$

Berechnet für $C_{12}H_{18}$: $R_m = 54{,}05$.

Triäthylchlormethan, $(C_2H_5)_3C—Cl$.

Das entsprechende Carbinol wurde aus Äthylmagnesiumbromid und Äthylpropionat dargestellt. Nach Weigert[1]) liegt

[1]) Ber. **36**, 1009.

sein Siedepunkt bei 142°. Da es aber schon bei dieser Temperatur Wasser abspaltet, wurde das rohe Carbinol ohne weitere Reinigung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach Fraktionieren des Reaktionsproduktes wurde das Chlorid ziemlich leicht erhalten. Siedep. 143°—144°.

	Berechnet für $C_7H_{15}Cl$:	Gefunden:
Cl	26,35	25,68 %.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{25^\circ} = 1{,}43276$, sein spezifisches Gewicht $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0{,}8644$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = 40{,}44.$$

Berechnet für $C_7H_{15}Cl$: $R_m = 39{,}38$.

Triäthylphenylmethan, $(C_2H_5)_3C—C_6H_5$.

Dieser, mit dem oben beschriebenen Heptylbenzol isomere Kohlenwasserstoff wurde genau in derselben Weise erhalten. Siedep. 220°—222°.

	Berechnet für $C_{13}H_{20}$:	Gefunden:
C	88,56	88,08 %
H	11,44	11,18 „.

0,6894 g Substanz, in 20,90 g Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,968°.

	Berechnet für $C_{13}H_{20}$:	Gefunden:
	M = 176,2	170,4.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{25^\circ} = 1{,}49211$, sein spezifisches Gewicht $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0{,}8656$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = 58{,}89.$$

Berechnet für $C_{13}H_{20}$: $R_m = 58{,}65$.

Über die Reaktion zwischen Chinon und Salzsäure;

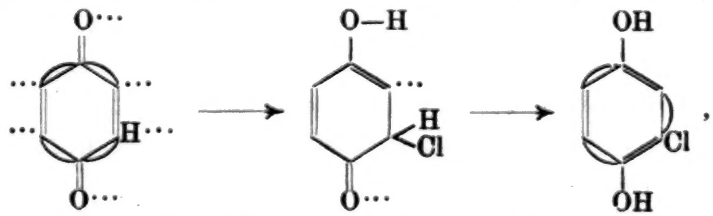
von

Arthur Michael und **Philip H. Cobb.**

(Eingegangen am 29. Januar 1910.)

In seiner berühmten Untersuchung über Chinon zeigte Wöhler[1]), daß, während Jodwasserstoff diesen Körper zu Hydrochinon reduziert, mit wäßrigem oder gasförmigem Chlorwasserstoff Chlorhydrochinon glatt gebildet wird. Später fand Wichelhaus[2]), daß Bromwasserstoff zu einem Gemisch von Mono- und Dibromhydrochinon führt, und nahm zur Erklärung der Bildung von Chlor-, bzw. Bromhydrochinon an daß das Chinon zunächst den Halogenwasserstoff oxydiert, worauf die entstehenden Halogene und Hydrochinon auf einander einwirken. Beim Durchleiten von gasförmigem Chlor- oder Bromwasserstoff durch eine Lösung von Chinon in Chloroform erhielt Sarauw[3]) in beiden Fällen zunächst eine Fällung von Chinhydron, und erst bei längerer Einwirkung entstand Chlorhydrochinon, bzw. ein Gemisch von 10 Teilen Mono- auf einen Teil Dibromhydrochinon.

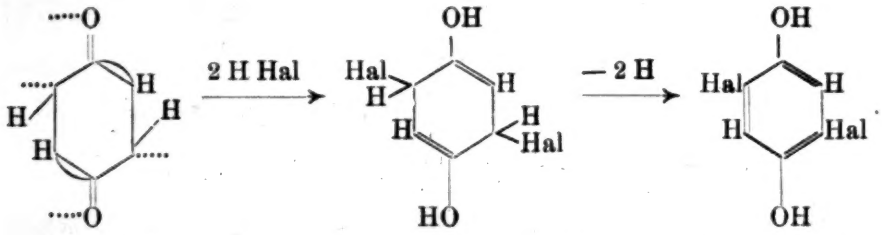
Die Entstehung des Chlorhydrochinons wird nach der Partialvalenzhypothese auf folgende Weise erklärt: „Halogenwasserstoff findet Angriffspunkte am Sauerstoff und Kohlenstoff, der entstehende Körper geht natürlich in die gesättigtere Hydroxylform, z. B. Chlorhydrochinon über“:[4])



Th. Posner[5]) schließt sich dieser Auffassung an und hält es für möglich, daß „unter anderen Bedingungen“ sich 2 Mol.

[1]) Ann. Chem. **51**, 153.
[2]) Ber. **12**, 1504. [3]) Ann. Chem. **209**, 93.
[4]) Thiele, a. a. O. **306**, 133. [5]) Ann. Chem. **336**, 103.

Halogenwasserstoff an 1 Mol. Chinon addieren und daß das so entstandene Produkt von überschüssigem Chinon oxydiert wird: [1])



Der eine von uns [2]) hat hervorgehoben, daß die Erklärung Thieles mit dem Experiment im Widerspruch steht, da wie Sarauw [3]) und Clark [4]) nachgewiesen haben, das Chinhydron ein primäres Produkt der Reaktion ist, was mit der Thieleschen Erklärung unvereinbar ist. Nun hat aber Posner [5]) darzutun versucht, daß auch die Chinhydronbildung mit der Erklärung Thieles nicht im Widerspruch stehe. Er meint, auch wenn man die primäre Bildung von Chinhydron annehme, „daß das in Freiheit gesetzte Halogen sofort auf das noch vorhandene Chinon einwirkt. Die Einwirkungsprodukte könnten Dihalogenhydrochinon oder Substitutionsprodukte des Chinons sein. Letztere sind hier weder von Sarauw, noch von Clark beobachtet worden, obwohl Sarauw [6]) selbst an anderer Stelle angibt, daß aus Chinon und Brom neben Dibromhydrochinon Bromchinon entsteht.“ [5]) Posner glaubt nun, daß, wenn man annehme, es entstände nur Dibromhydrochinon, so müsse dieses „doch von Beginn der Reaktion schrittweise neben dem Chinhydron entstehen“ [5]); nehme man weiter an, daß das Dibromhydrochinon zunächst in Lösung bleibt, so liege in der primären Ausscheidung des Chinhydrons kein Einwand gegen die von Thiele und ihm (Posner) gemachten Annahmen. Diese Angaben und Erklärungen Posners stehen aber sowohl mit den Tatsachen, wie mit der Theorie im Widerspruch.

---

[1]) Posner, Ann. Chem. **336**, 108.
[2]) Michael, dies. Journ. [2] **68**, 509.
[3]) Ann. Chem. **209**, 104.
[4]) Amer. Chem. Journ. **14**, 571.
[5]) Ann. Chem. **336**, 109.
[6]) A. a. O. **209**, 109.

Die Angabe aus der Abhandlung Sarauws ist von Posner teils unrichtig zitiert, teils mißverstanden worden. Sarauw[1]) hat nämlich nicht die direkte Bildung von Bromchinon bei der Einwirkung von Brom auf Chinon beobachtet, sondern fand, daß ein „isomeres Dibromhydrochinon" entsteht. Dieser Körper zerfällt langsam beim Stehen mit verdünnter Essigsäure in Bromchinon und Bromwasserstoff, und Sarauw wies darauf hin, daß das eine Bromatom sich deshalb nicht im Benzolkern befinden könne, und nahm daher die Konstitution $C_6H_3Br(OH)OBr$ an. Sarauw zeigte ferner, daß das zuerst entstehende „isomere Dibromhydrochinon" nach 10tägigem Stehen in Eisessiglösung sich z. T. in 2,5-Dibromhydrochinon umlagert. Da nun Nef[2]) später nachwies, daß das „isomere Dibromhydrochinon" nichts anders als Chinondibromid ist, so ist dessen langsame Umlagerung in Dibromhydrochinon durch den Zerfall in Bromchinon und Bromwasserstoff zu erklären, weil diese letzteren Körper bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf einander unter Bildung des Dibromhydrochinons[3]) einwirken. Posner bringt offenbar unberechtigter Weise diese langsam vor sich gehende Reaktion mit der sofortigen Bildung des Chinhydrons in Verbindung. Überdies hat die Erklärung bei der Anwendung von Chlor-, anstatt Bromwasserstoff keine Gültigkeit, da in diesem Falle kein Dichlor-, sondern lediglich Monochlorhydrochinon entsteht, trotzdem sich Chinhydron sofort bildet: man müßte hier mit Thiele annehmen, daß Chlorwasserstoff und Chinon in äquimolekularem Verhältnisse sich vereinigen, aber aus einem solchen Additionsprodukte könnte durch Umlagerung Monochlorhydrochinon, nicht aber Chinhydron entstehen. Auch die Annahme Posners, daß daß Dibromhydrochinon zunächst in Lösung bleibt, ist unhaltbar, da die Verbindung in Chloroform fast unlöslich ist und daher nicht in Lösung bleiben, sondern mit dem Chinhydron sich ausscheiden sollte. Mit der Annahme aber, daß Halogen auf Chinon unter direkter Bildung von Dihalogenhydrochinon einwirken könne, hat Posner einen für seine theoretischen Darlegungen bedeutungsvollen, chemischen

[1]) Ann. Chem. **209**, 109.
[2]) Dies. Journ. [2] **42**, 182.
[3]) Sarauw, Ann. Chem. **209**, 108.

Denkfehler begangen. Halogen und Chinon können entweder unter Bildung von Monohalogenchinon und Halogenwasserstoff, oder von Chinondihalogen einwirken; die von Posner angenommene direkte Bildung von Dihalogenhydrochinon ist offenbar ausgeschlossen. Wie verhängnisvoll dieser chemische Denkfehler für seine theoretische Betrachtungen ist, zeigt die folgende „Überlegung" Posners, durch welche er das intermediäre Auftreten von Halogen als „falsch" nachgewiesen werden will:

„2 Chinon + 2 Halogenwasserstoff = 1 Chinhydron + 2 At. Halogen.
1 Chinon + 2 At. Halogen = 1 Dihalogenhydrochinon.

Also zusammen:

3 Chinon + 2 Halogenwasserstoff = 1 Chinhydron + 1 Dihalogenhydrochinon.

Weiterhin:

1 Chinhydron + 1 Halogenwasserstoff = 1 Halogenhydrochinon + 1 Hydrochinon.

In Summa also:

3 Chinon + 3 Halogenwasserstoff = 1 Dihalogenhydrochinon + 1 Halogenhydrochinon + 1 Hydrochinon.

Es müßten also etwa gleiche Mengen von Dihalogenhydrochinon, Monohalogenhydrochinon und Hydrochinon erhalten werden. Nun zeigte aber Sarauw[1]) und übereinstimmend damit Levy und Schultz[2]), daß sowohl Bromwasserstoff, als auch Chlorwasserstoff bei Ausschluß von Wasser das Chinon nahezu quantitativ in Monohalogenhydrochinon umwandeln und daß die Bildung von Dihalogenhydrochinon vollkommen ausgeschlossen werden kann. Hiernach kann man auch das Auftreten von freiem Halogen als geradezu ausgeschlossen annehmen."[3])

Wäre die Posnersche Angabe richtig, daß Levy und Schultz und Sarauw gefunden haben, daß die Bildung von Dihalogenhydrochinon bei Ausschluß von Wasser vermieden werden kann, so würde die oben von Posner über die Entstehung von Chinhydron gegebene Erklärung gegenstandslos sein, da nach Sarauw[4]) und Clark[5]) letzterer Körper auch unter diesen Bedingungen gebildet wird. Indessen handelt es sich hier wieder um unrichtige Angaben aus der Literatur;

[1]) Ann. Chem. 209, 102.
[2]) Das. 210, 138, 140. [3]) Posner, a. a. O., S. 110.
[4]) A. a. O., S. 104.
[5]) Amer. Chem. Journ. 14, 571.

Levy und Schultz[1]) haben nur mit Salzsäure gearbeitet, und mit diesem Reagens entsteht kein Dichlorhydrochinon, selbst nicht bei Gegenwart von Wasser. Di- neben Monobromhydrochinon entsteht, wie Sarauw[1]) gefunden hat, auch bei Ausschluß von Wasser. Wie unrichtig die obige „Überlegung" Posners ist, ergibt sich, wenn man in seinen Gleichungen das unrichtige Verhältnis:

1 Chinon + 2 At. Halogen = 1 Dihalogenhydrochinon, durch das richtige

1 Chinon + 2 At. Halogen = 1 Chinondihalogen, oder 1 Halogenchinon + 1 Halogenwasserstoff, ersetzt:

2 Chinon + 2 Halogenwasserstoff = 1 Chinhydron + 2 At. Halogen.

1 Chinon + 2 At. Halogen = 1 Chinondihalogen = 1 Halogenwasserstoff + 1 Halogenchinon.

Also zusammen:

3 Chinon + 2 Halogenwasserstoff = 1 Chinhydron + 1 Halogenchinon + 1 Halogenwasserstoff.

1 Chinhydron + 1 Halogenwasserstoff = 1 Halogenhydrochinon + 1 Hydrochinon.

1 Hydrochinon + 1 Halogenchinon = 1 Halogenchinhydron.

1 Halogenchinhydron + 1 Halogenwasserstoff = 2 Halogenhydrochinon.

Also zusammen:

3 Chinon + 3 Halogenwasserstoff = 3 Halogenhydrochinon.

Es entspricht also der Theorie, wenn Chlorhydrochinon aus Salzsäure und Chinon in theoretischer Ausbeute entsteht. Wenn sich mit Bromwasserstoff neben Mono- auch etwas Dibromhydrochinon bildet, so rührt dies daher, daß das intermediär auftretende Bromchinon viel leichter durch Bromwasserstoff in Dibromhydrochinon[1]), als Chlorchinon durch Chlorwasserstoff in Dichlorhydrochinon[2]), übergeführt wird.

Nach Posner[3]) ist aber die Beobachtung Sarauws und Clarks, daß Chinhydron intermediär bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chinon gebildet wird, wahrscheinlich irrtümlich und zwar aus folgendem Grunde: Bei der Schwefelbestimmung des Thiophenochinons nach der Cariusschen Methode erhielten Tröger und Eggert, sowie Posner ein viel zu niedriges Resultat, und Posner meint deshalb, daß das von Sarauw

---

[1]) Levy u. Schultz, a. a. O. S. 138, 148.

[2]) Vergl. Sarauw, Ann. Chem. **209**, 103.

[3]) A. a. O. S. 111.

Denkfehler begangen. Halogen und Chinon können entweder unter Bildung von Monohalogenchinon und Halogenwasserstoff, oder von Chinondihalogen einwirken; die von Posner angenommene direkte Bildung von Dihalogenhydrochinon ist offenbar ausgeschlossen. Wie verhängnisvoll dieser chemische Denkfehler für seine theoretische Betrachtungen ist, zeigt die folgende „Überlegung" Posners, durch welche er das intermediäre Auftreten von Halogen als „falsch" nachgewiesen werden will:

„2 Chinon + 2 Halogenwasserstoff = 1 Chinhydron + 2 At. Halogen.
1 Chinon + 2 At. Halogen = 1 Dihalogenhydrochinon.

Also zusammen:

3 Chinon + 2 Halogenwasserstoff = 1 Chinhydron + 1 Dihalogenhydrochinon.

Weiterhin:

1 Chinhydron + 1 Halogenwasserstoff = 1 Halogenhydrochinon + 1 Hydrochinon.

In Summa also:

3 Chinon + 3 Halogenwasserstoff = 1 Dihalogenhydrochinon + 1 Halogenhydrochinon + 1 Hydrochinon.

Es müßten also etwa gleiche Mengen von Dihalogenhydrochinon, Monohalogenhydrochinon und Hydrochinon erhalten werden. Nun zeigte aber Sarauw[1]) und übereinstimmend damit Levy und Schultz[2]), daß sowohl Bromwasserstoff, als auch Chlorwasserstoff bei Ausschluß von Wasser das Chinon nahezu quantitativ in Monohalogenhydrochinon umwandeln und daß die Bildung von Dihalogenhydrochinon vollkommen ausgeschlossen werden kann. Hiernach kann man auch das Auftreten von freiem Halogen als geradezu ausgeschlossen annehmen."[3])

Wäre die Posnersche Angabe richtig, daß Levy und Schultz und Sarauw gefunden haben, daß die Bildung von Dihalogenhydrochinon bei Ausschluß von Wasser vermieden werden kann, so würde die oben von Posner über die Entstehung von Chinhydron gegebene Erklärung gegenstandslos sein, da nach Sarauw[4]) und Clark[5]) letzterer Körper auch unter diesen Bedingungen gebildet wird. Indessen handelt es sich hier wieder um unrichtige Angaben aus der Literatur;

[1]) Ann. Chem. 209, 102.
[2]) Das. 210, 138, 140. [3]) Posner, a. a. O., S. 110.
[4]) A. a. O., S. 104.
[5]) Amer. Chem. Journ. 14, 571.

Levy und Schultz[1]) haben nur mit Salzsäure gearbeitet, und mit diesem Reagens entsteht kein Dichlorhydrochinon, selbst nicht bei Gegenwart von Wasser. Di- neben Monobromhydrochinon entsteht, wie Sarauw[1]) gefunden hat, auch bei Ausschluß von Wasser. Wie unrichtig die obige „Überlegung" Posners ist, ergibt sich, wenn man in seinen Gleichungen das unrichtige Verhältnis:

1 Chinon + 2 At. Halogen = 1 Dihalogenhydrochinon, durch das richtige

1 Chinon + 2 At. Halogen = 1 Chinondihalogen, oder 1 Halogenchinon + 1 Halogenwasserstoff, ersetzt:

2 Chinon + 2 Halogenwasserstoff = 1 Chinhydron + 2 At. Halogen.

1 Chinon + 2 At. Halogen = 1 Chinondihalogen = 1 Halogenwasserstoff + 1 Halogenchinon.

Also zusammen:

3 Chinon + 2 Halogenwasserstoff = 1 Chinhydron + 1 Halogenchinon + 1 Halogenwasserstoff.

1 Chinhydron + 1 Halogenwasserstoff = 1 Halogenhydrochinon + 1 Hydrochinon.

1 Hydrochinon + 1 Halogenchinon = 1 Halogenchinhydron.

1 Halogenchinhydron + 1 Halogenwasserstoff = 2 Halogenhydrochinon.

Also zusammen:

3 Chinon + 3 Halogenwasserstoff = 3 Halogenhydrochinon.

Es entspricht also der Theorie, wenn Chlorhydrochinon aus Salzsäure und Chinon in theoretischer Ausbeute entsteht. Wenn sich mit Bromwasserstoff neben Mono- auch etwas Dibromhydrochinon bildet, so rührt dies daher, daß das intermediär auftretende Bromchinon viel leichter durch Bromwasserstoff in Dibromhydrochinon[1]), als Chlorchinon durch Chlorwasserstoff in Dichlorhydrochinon[2]), übergeführt wird.

Nach Posner[3]) ist aber die Beobachtung Sarauws und Clarks, daß Chinhydron intermediär bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chinon gebildet wird, wahrscheinlich irrtümlich und zwar aus folgendem Grunde: Bei der Schwefelbestimmung des Thiophenochinons nach der Cariusschen Methode erhielten Tröger und Eggert, sowie Posner ein viel zu niedriges Resultat, und Posner meint deshalb, daß das von Sarauw

[1]) Levy u. Schultz, a. a. O. S. 138, 148.
[2]) Vergl. Sarauw, Ann. Chem. **209**, 103.
[3]) A. a. O. S. 111.

und Clark bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chinon primär entstehende Produkt nicht Chinhydron, sondern das von ihm angenommene, aus 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Chinon zusammengesetzte, hypothetische Anlagerungsprodukt darstelle. Bei diesem Körper soll nun eine analytische Schwierigkeit in betreff der Chlorbestimmung vorliegen und deshalb hätten Sarauw und Clark den so bedeutenden Chlorgehalt übersehen und diesen Körper für Chinhydron gehalten. Dieser Zweifel gegenüber den experimentellen Resultaten Sarauws und Clarks ist von keinem Gesichtspunkt aus zu rechtfertigen. Es ist eine längst bekannte Tatsache, daß gewisse aromatische Schwefelderivate gegen Oxydation zu Schwefelsäure einen großen Widerstand bieten, was wahrscheinlich auf die Bildung von nitrierten Sulfonsäuren oder Sulfonderivaten zurückzuführen ist. Daß aber eine solche Schwierigkeit bei der Halogenbestimmung von Halogenphenolen oder Halogenchinonen mittels der Cariusschen Methode nicht vorhanden ist, ergibt sich unzweideutig aus der Literatur. Da nun Posner[1]) annimmt, daß das betreffende hypothetische Additionsprodukt sehr leicht zu Dihalogenhydrochinon oxydiert werden kann, so sollte für die Halogenbestimmung erst recht keine Schwierigkeit vorliegen. Übrigens hätte Posner aus den Angaben Sarauws und Clarks ersehen können, daß seine Zweifel an der Richtigkeit ihrer experimentellen Angaben unberechtigt waren, denn ganz dem Verhalten des Chinhydrons entsprechend, zeigte Sarauw[2]), daß das betreffende Produkt durch wäßriges Schwefeldioxyd in Hydrochinon und durch Dampf in dieses und Chinon zerlegt wird, und Clark[3]) fand, daß es mit trockner Salzsäure behandelt, ein Gemisch von Chlorhydrochinon und Hydrochinon liefert, sowie daß Chinondichlorid und Chlorchinhydron nach der Cariusschen Methode richtige analytische Resultate liefern.

Die einfachste Auffassung der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Chinon besteht in der Annahme der Bildung eines aus je 2 Mol. Chinon und Salzsäure bestehenden „Poly-

---

[1]) Ann. Chem. **336**, 108.
[2]) Das. **209**, 103.
[3]) Amer. Chem. Journ. **14**, 572, 576.

moleküls“[1]) als erster Phase der Reaktion. Da Chinon eine bedeutende Affinität für Chlor sowie für Wasserstoff besitzt, so werden zur Trennung des Salzsäuremoleküls sicher jene beiden Kräfte vereinigt wirken, und man ist deshalb ebensowenig berechtigt, das Auftreten von freiem Wasserstoff, als das von freiem Chlor anzunehmen. Bei dem exothermen Zerfall des „Polymoleküls“ kommt das Halogen gewissermaßen im statu nascendi zur Wirkung: Für den Fall, daß das Chlor in diesem Zustande substituierend, statt wie das freie addierend auf Chinon einwirkt, müßte Chlorchinon anstatt Chinondichlorid als eine der Zwischenstufen der Reaktion auftreten. Wie aus den unten mitgeteilten Versuchen hervorgeht, ist es uns auch gelungen, die Entstehung von Chlorchinon nachzuweisen. Zur Erklärung der Bildung von Chlorchinon könnte man annehmen, daß zunächst Chinondichlorid entsteht, welches, obwohl es im freien Zustande beständig ist, durch die Verwandtschaft des im Überschuß vorhandenen Chinons für Salzsäure, in diese und Chlorchinon zerlegt wird. Eine solche Erklärung für die Bildung des Chlorchinons ist indessen nicht stichhaltig, da durch Versuche nachgewiesen wurde, daß Chinon und Chinondichlorid in Kohlenstofftetrachloridlösung, selbst beim Erhitzen auf 100°, nicht auf einander einwirken. Da bekanntlich viele Additionen im Dunkeln nicht oder nur langsam vor sich gehen, schien es möglich daß das Licht den Verlauf der Einwirkung von Salzsäure auf Chinon beeinflussen könnte. Es konnte auch nachgewiesen werden, daß Chlorchinon aus Chlor und Chinon im Dunkeln gebildet wird. Dieses Verhalten gibt indessen keine Erklärung für die Bildung des Chlorchinons mittels Salzsäure, denn wir beobachteten die Entstehung desselben ebenso im zerstreuten, wie in sehr hellem Lichte. Die Bildung von Chinhydron und Chlorchinon bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chinon steht im Widerspruch mit der Annahme Thieles, daß sich bei dieser Reaktion zunächst ein, durch Addition der

[1]) Kekulé, Ann. Chem. **106**, 141; Michael, Ber. **34**, 4028; **39**, 2139, 2570. Bei einigen der Chinone sind lockere Additionsverbindungen mit anorganischen Säuren isoliert worden. Die Literatur findet sich in der Mitteilung von K. H. Meyer, Ber. **41**, 2568. Vergl. die folgende Mitteilung.

Säure an eine der „konjugierten" Bindungen des Chinons entstandenes Produkt bildet. Viele der Erklärungen Thieles setzen eine analoge Addition des Reagens voraus; im vorliegenden Falle liegt aber der experimentelle Beweis vor, daß hier eine solche Annahme unhaltbar ist.

Experimenteller Teil.

Leitet man trockne Salzsäure durch eine Lösung von Chinon in Chloroform, oder Tetrachlorkohlenstoff, so bildet sich schon beim Zutritt der ersten Blase eine dunkle grüne, metallglänzende Fällung, deren Menge rasch zunimmt, indem sie unter Verlust des metallartigen Ansehens nach und nach eine bläulich graue Farbe annimmt. Daß diese Fällung zunächst aus nahezu reinem Chinhydron besteht, zeigt der folgende Versuch. 1 g Chinon wurde in 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei Zimmertemperatur 10 ccm trockne Salzsäure eingeleitet. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit CCl_4 ausgewaschen und getrocknet, und zeigte, abgesehen von Anwesenheit der Spuren Chlor, in jeder Beziehung die Eigenschaften des Chinhydrons.

Beim zweiten Versuche wurde durch eine in gleicher Weise hergestellte Lösung von 1 g Chinon 65 ccm trockne Salzsäure (die Theorie im äquimolekularen Verhältnisse erfordert 200 ccm) geleitet, was etwa $^1/_4$ Stunde in Anspruch nahm. Der dunkelgrüne Niederschlag wog 0,37 g, schmolz zwischen 150°—158° und enthielt 3,6 % Chlor. Derselbe war nur zum geringen Teil in Wasser löslich, und bestand, obwohl der unlösliche Rückstand noch chlorhaltig war, doch hauptsächlich aus Chinhydron. Beim Einengen des Filtrats schied 1 ccm sich auf 0,15 g Chinon aus, und das Filtrat zur Trockne eingedampft, ließ 0,15 g eines gelblich roten, chinonartigen Produktes zurück, welches bei 50°—61° schmolz und stark chlorhaltig war. Dieses Produkt bestand größtenteils aus Chlorchinon, ließ sich indessen vom beigemengten Chinon nicht völlig befreien. Ein zwischen 52°—56° schmelzendes Präparat konnte durch wiederholtes Schmelzen des Rückstandes und zuletzt durch kurzes Erhitzen auf 100° in einem Probier-

röhrchen erhalten werden, seine Menge reichte aber zur weiteren Untersuchung nicht aus. Beim vorhergehenden Versuche ging die Salzsäure zum Teil unabsorbiert durch die Lösung, was größtenteils vermieden werden kann, wenn man die Ausführung des Versuches so leitet, daß derselbe etwa $^1/_2$ Stunde in Anspruch nimmt. Unter dieser Bedingung wurde bei der Wiederholung des obigen Versuches ein gelblichroter Rückstand erhalten, welcher zwischen 45°—50° schmolz und welcher nach mehrmaligem Kristallisieren aus wenig Petroläther (45° bis 50°) bei 56° schmolz. Dieses Produkt zeigte auch die anderen Eigenschaften des Chlorchinons, dessen Vorliegen durch eine Chlorbestimmung bestätigt wurde.

0,1062 g Substanz gaben 0,1065 g AgCl.

	Theorie:	Gefunden:
Cl	24,9	24,7 %.

Die Entstehung des Chlorchinons bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chinon nachzuweisen, war nur dadurch möglich, daß die Reaktion unterbrochen wurde, während Chinon noch im starken Überschuß vorhanden war, und daß letztere Verbindung sich bedeutend leichter als Chlorchinon mit Hydrochinon verbindet und auch leichter von Salzsäure angegriffen wird.

Es wurden auch einige Versuche über die Einwirkung von Salzsäure auf Chinon unter Luftausschluß angestellt. Es wurde ein Probierrohr mit der Lösung des Chinons in Tetrachlorkohlenstoff gefüllt, dasselbe senkrecht über Quecksilber gestellt und trockne Salzsäure so hinzugeführt, daß völlige Absorption stattfand, was durch häufiges Schütteln des Gefäßes erleichtert wurde. Beim ersten Versuche wurden 50 ccm ($^1/_2$ Mol.) während $1^1/_2$ Stunden in eine Lösung von 0,5 g Chinon in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff geleitet. Der Niederschlag wog 0,34 g, schmolz zwischen 142°—147°, enthielt 8,1 % Chlor und 41 % an Chinon oder chinonähnlichen Produkten. Durch Ausziehen des Niederschlages mit Wasser wurde etwas Chlorhydrochinon entfernt; der Rückstand enthielt noch Chlor, was wohl in der Form des Chlorchinhydrons vorhanden war. Der zweite Versuch wurde in gleicher Weise ausgeführt, nur wurde das doppelte Volumen (100 ccm) Salzsäure hineingeleitet, weswegen der Versuch eine längere Zeit

($2^1/_2$ Stunden) dauerte. Der bläulichgraue Niederschlag wog 0,46 g, und obwohl er in Wasser völlig löslich war, zeigte eine Titration die Anwesenheit von 7 % Chinon an. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels blieb 0,1 g Chlorhydrochinon als Rückstand, während 0,2 g Chinon im Destillat enthalten war. Dieser Versuch kann also als eine experimentelle Bestätigung der Tatsache angesehen werden, daß Salzsäure im äquimolekularen Verhältnis dem Chinon zugefügt, dasselbe völlig in Chlorhydrochinon verwandelt.

Wir stellten endlich einen Versuch an, um zu zeigen, daß das Chlorchinon nicht durch Abspaltung von Salzsäure aus zunächst entstehendem Chinondichloride gebildet wird. Eine Lösung von Chinon und Chinondichlorid in Tetrachlorkohlenstoff wurde längere Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und da keine Einwirkung stattfand, wurde das Gemisch im zugeschmolzenen Rohr bei 50° erhitzt. Auch unter dieser Bedingung konnte die Bildung von Chlorchinon nicht konstatiert werden.

Über den Mechanismus der Chinonreaktionen. Hrn. Theodor Posner zur Erwiderung;

von

Arthur Michael.

Bei einer Besprechung der Chinonreaktionen wurde angegeben, daß „die bei der Einwirkung von HSO_3H, HCl und $C_6H_5NH_2$ auf Chinon stattfindenden Reaktionen auf die starke Reduzierbarkeit des Körpers zurückführbar“ sind, und es wurden dann folgende Ansichten über den Mechanismus der mit den zwei letzten Reagentien auftretenden Reaktionen entwickelt. In betreff der Einwirkung von HCl wurde gesagt: „Es sind die beiden ersteren Vorgänge untrennbar verbunden; die Reduktion des Chinons ist jedenfalls von der exothermisch vor sich gehenden zweiten Phase der Reaktion abhängig“ [1])

[1]) Michael, dies. Journ. [2] 68, 510 (1903).

Ich stellte mir demnach vor, daß die Trennung des Salzsäuremoleküls durch die gleichzeitige Wirkung der Affinität des Chinons für H und Cl, und daß die darauffolgende Verbindung des entstehenden Hydrochinons mit unverändertem Chinon und die Einwirkung des Halogens auf Chinon als exothermische Vorgänge die Leichtigkeit der Reduktion des Chinons begünstigen. Daß ich mir die Einwirkung der Salzsäure so vorstellte, geht aus dem im Anschluß hieran ausgesprochenen Satz klar hervor: „Auch der Zerfall des Anilins in C_6H_5N und H_2 wird nicht nur durch die Affinität des Chinons für H, sondern auch durch die exothermisch vor sich gehende Addition von C_6H_5N zu Chinon veranlaßt. Der letzte Vorgang schließt sich dem freiwilligen Übergang von gewissen Nitrosoalkanen in Isonitrosoderivate, oder von gewissen Diazoverbindungen in Hydrazone an.“[1])

Diese einfache Vorstellung über den Verlauf der genannten Chinonreaktionen hat Hr. Th. Posner mißverstanden und macht gegen dieselbe die folgenden Einwände: „Keinesfalls wäre es verständlich, daß Körper von so geringer Reduktionswirkung wie Salzsäure oder Anilin direkt reduzierend auf Chinon wirken sollten. Nimmt man diese Oxydationswirkung des Chinons aber wirklich an, so ist wiederum gar nicht zu verstehen, aus welchem Grunde sich die negativen Gruppen (z. B. NC_6H_5 usw.) an das unveränderte Chinon gerade in 2,5- oder 3,6-Stellung addieren sollen, welche Stellung für die resultierenden Substitutionsprodukte des Chinons mit Bestimmtheit anzunehmen ist. Noch weniger verständlich würde die Annahme sein, daß die freien SC_6H_5-Gruppen Wasserstoff substituieren sollten. Im Falle der hier vorliegenden Experimentaluntersuchung, in der die Bildung von Dithiophenylchinon aus Chinon und Thiophenol nachgewiesen wird, müßten jedenfalls unter Zugrundelegung der Michaelschen Anschauung primär die negativen Gruppen SC_6H_5 isoliert werden. Diese Gruppen haben aber, wie alle Einwirkungen oxydierender Agentien übereinstimmend zeigen, die allergrößte Tendenz, sich zu Phenyldisulfid, C_6H_5—S—S—C_6H_5, zu vereinigen. Bei der Einwirkung von Chinon auf Thiophenol sollte nach der Michaelschen Ansicht die

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 510.

Bildung von Phenyldisulfid entweder als einziges Produkt oder doch wenigstens als Nebenprodukt erwartet werden."[1])

In betreff der Einwirkung von Salzsäure auf Chinon ist in der vorhergehenden Mitteilung die Richtigkeit meiner Anschauung und die Unhaltbarkeit der Ansichten Thieles und Posners experimentell dargetan worden; gleichzeitig ist die vermeintliche „Überlegung" Posners, sowie seine anderen Spekulationen und Angaben über diese Reaktion beleuchtet worden. Ich glaube, daß eine solche Zusammenstellung von Denkfehlern, unrichtigen Angaben und Deutungen, sowie unberechtigtem Zweifel an den experimentellen Resultaten anderer Chemiker kaum wieder in der chemischen Literatur zu finden ist.

In betreff der Anilin-Chinonreaktion gibt Posner[2]) als einen weiteren Grund gegen meine Anschauung an, daß man „bei Anwendung einer geringeren Chinonmenge die zweite Phase vermeiden könne. Die Gruppen C_6H_5N müßten sich dann miteinander vereinigen, d. h. es müßte wie bei der Einwirkung anderer Oxydationsmittel Azobenzol entstehen, was nicht der Fall ist."

Hierzu ist hervorzuheben, daß, wenn Posner mit den Untersuchungen von Bamberger und Tschirner[3]) bekannt gewesen wäre, er sich solche unrichtigen Angaben nicht hätte zu Schulden kommen lassen — denn diese Chemiker haben gezeigt, daß Anilin bei der Oxydation zunächst in Phenylhydroxylamin, dann in Nitrosobenzol übergeht, und daß Azobenzol durch Umsetzung des letzteren mit unangegriffenem Anilin gebildet wird.

In meiner zweiten Mitteilung über Chinonreaktionen habe ich[4]) Hrn. Posner klar zu machen versucht, daß meiner Anschauung nach der Zerfall des Anilins durch die gleichzeitig wirkenden Affinitäten des Chinons für Wasserstoff und die C_6H_5N-Gruppe bedingt wird, und daß der endothermische Effekt der Spaltung des Anilinmoleküls durch die exothermisch vor sich gehenden Additionen aufgehoben wird. Wie aus der

---

[1]) Posner, Ann. Chem **336**, 105 (1904). [2]) Daselbst 113.
[3]) Ber. **31**, 1527; **32**, 1675.
[4]) Dies. Journ. [2] **79**, 427 (1909).

vor kurzem erschienenen Erwiderung Posners[1]) hervorgeht, sind ihm meine Ansichten nicht klar geworden, denn durch Kombination der früheren, in irriger Weise mir zugeschriebenen, Ansicht mit seiner falschen Interpretation der Bildung des Azobenzols behauptet Posner[2]) wieder, die Unhaltbarkeit derselben bewiesen zu haben. Vielleicht wird folgendes Beispiel aus der anorganischen Chemie dazu beitragen, Hrn. Posner das Verständnis meiner Erklärung zu erleichtern. Chlor wirkt allein auf Kieselsäureanhydrid bei keiner Temperatur, Kohlenstoff erst bei etwa 3500°, aber bei gleichzeitiger Einwirkung beider auf SiO_2 unterstützen sich die Affinität von C zu O, und Cl zu Si, und $SiCl_4$ und CO bilden sich schon bei Rotglut. Ebenso ist es bei der Chinonreaktion. Die Affinität des Chinons zu Wasserstoff einerseits und zu C_6H_5N andererseits unterstützen sich und bedingen den Zerfall des Anilins; übrigens erfordert die Abspaltung von Wasserstoff aus der Amidogruppe nicht eine so außerordentlich große Arbeitsleistung, wie die Fähigkeit des Anilins, sich an viele ungesättigte Verbindungen zu addieren, zeigt.

Auch der letzte Einwand Posners, daß es gar nicht zu verstehen"[3]) ist, warum gerade 2,5-Dianilinochinon gebildet wird, ist ganz unbegründet. Man muß nämlich annehmen, daß von den drei isomeren Dianilinochinonen dasjenige die größte Bildungswärme besitzt, in welchem die relativ positiven Anilinogruppen am meisten dem mittelbaren und unmittelbaren Einfluß der negativen Carbonylgruppen ausgesetzt sind[4]), was durch möglichst symmetrische Verteilung der Gruppen erreicht wird, wie sie im 2,5-Chinonderivat vorliegt. Wegen der Gleichheit der vier CH-Gruppen im Chinon existiert beim Zerfall des Anilin-Chinonpolymoleküls kein Hindernis gegen einen Verlauf der Reaktion nach der Richtung der maximalen Entropie. Es bildet sich also das 2,5-Dianilinochinon.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **80**, 270 (1909).

[2]) Daselbst S. 271.

[3]) Ann. Chem. **336**, 105.

[4]) Dies. Journ. [2] **68**, 499. Experimentelle Untersuchungen zur weiteren Stützung dieses thermochemischen Strukturgesetzes sind im Gange und werden später mitgeteilt.

Ebenso unrichtig wie die vorhergehenden, ist auch die folgende Behauptung Posners[1]), daß nach meiner Anschauung die C_6H_5-S-Gruppe bei der Einwirkung von Thiophenol auf Chinon frei werden und nun substituierend auf den Wasserstoff des Chinons wirken müßte, da ich eine solche Ansicht niemals vertreten habe. Tröger und Eggert[2]) haben gezeigt, daß in Gegenwart von Ligroin aus einem Gemisch von Chinon und Thiophenol das dem Phenolchinon analoge Thiophenochinon gebildet wird. Bei Ausschluß eines Lösungsmittels entsteht jedoch nach Wichelhaus[3]) Chinhydron als primäres Reaktionsprodukt; nach Posner[3]) dagegen, unter ziemlich starker Erwärmung, Hydrochinon und Phenyldisulfid. Posner zeigt ferner, daß eine Ligroin-Thiophenol-Chinonmischung beim Erhitzen im Rohre auf 100° Hydrochinon und Phenyldisulfid liefert, und meint, daß durch diese Tatsache die Entstehung des Disulfids und Hydrochinons durch Zerfall vorher gebildeten Thiophenochinons sehr wahrscheinlich wird.

Ich[5]) habe darauf hingewiesen, daß diese Ansicht Posners nicht mit der Beobachtung von Wichelhaus vereinbar ist und daß, da Thiophenochinon in Ligroinlösung beim Erwärmen leicht in seine Komponenten zerfällt, und da diese sich unter gleichbleibenden Verhältnissen nicht wieder vereinigen können, die Entstehung von Disulfid der direkten, oxydierenden Wirkung des Chinons zuzuschreiben ist. Hierzu bemerkt Posner[6]) folgendes: „Leider hat Michael auch hier wieder meine Arbeit nur sehr flüchtig gelesen. Er hat nämlich völlig übersehen, daß ich[7]) ausführlich nachweise, daß der in Ligroinlösung in der Kälte ausfallende Körper nicht Chinhydron sein kann, sondern eben Thiophenochinon ist, und daß damit die Beobachtung von Wichelhaus, daß das Chinhydron als primäres Reaktionsprodukt entsteht, von mir als irrtümlich bewiesen ist."

Diese Angaben Posners sind völlig unbegründet und

---

[1]) A. a. O. S. 105.
[2]) Dies. Journ. [2] **53**, 483 (1896).
[3]) Ber. **5**, 850 (1872). [4]) Ann. Chem. **336**, 123.
[5]) Dies. Journ. [2] **79**, 434. [6]) Das. S. 278.
[7]) Ann. Chem. **336**, 120.

unhaltbar. Ich habe nicht angegeben, daß Chinhydron in der Kälte in Ligroinlösung entsteht, sondern in meiner Mitteilung ist wiederholt die Rede von der Bildung des Thiophenochinons unter solchen Bedingungen, dessen Entstehung übrigens schon von Tröger und Eggert nachgewiesen wurde. Über die Einwirkung von Thiophenol auf Chinon bei Ausschluß von Lösungsmittel gibt Wichelhaus an: „Thiophenol, das sich bekanntlich bei der Oxydation anders verhält, wie Phenol, wirkt wie dieses reduzierend auf Chinon. Die gelben Nadeln des letzteren werden zuerst grün, indem Chinhydron entsteht, und verwandeln sich nach einigem Stehen mit Thiophenol in weißes Hydrochinon; ein eigentümliches, dem Phenochinon entsprechendes Produkt scheint sich dabei nicht zu bilden.“[1]) Aus diesen Angaben geht deutlich hervor, daß es sich hierbei nicht um eine schnell verlaufende Reaktion handelte; und wenn unter solchen Bedingungen Hydrochinon entstand, so ist anzunehmen, daß es sich mit unangegriffenem Chinon unter Chinhydronbildung vereinigte. In dem Versuche Posners dagegen verlief die Umsetzung unter „ziemlich starker Erwärmung“ und die Entstehung von Chinhydron unter solchen Umständen ist nicht wahrscheinlich. Da die Bildung von Thiophenochinon ohne Lösungsmittel bis jetzt nicht bewiesen worden ist, so ist die Behauptung Posners, daß er die von Wichelhaus beobachtete Chinhydronbildung als irrtümlich bewiesen habe, offenbar ohne Begründung.

Die Erklärung Posners, daß das zunächst entstehende Enol-Dithiophenyl-p-diketohexamethylen (Thiophenochinon) beim Erhitzen in Phenyldisulfid und Hydrochinon zerfällt, ist unwahrscheinlich; Thiophenochinon im trocknen Zustande in Lösung erhitzt, zerfällt in Chinon und Thiophenol, und es kann sich in dem Posnerschen Versuche nur um die Wirkung dieser Verbindungen auf einander — in Ligroinlösung bei 100° — handeln.

In meiner Kritik findet sich die folgende Angabe: „Der Vorgang bei der Bildung des Thiophenochinons ist eigentlich noch nicht aufgeklärt; aus 2 Mol. Thiophenol und 1 Mol. Chinon, d. h. im richtigen Verhältnis zur Bildung des Körpers entstehen im Laufe eines Tages nur 25 % der Theorie von

[1]) Ber. 5, 580.

dieser Verbindung, und erst nach Verbrauch des Vierfachen der berechneten Chinonmenge erhält man die theoretische Ausbeute, wobei das überschüssige Chinon zum Teil verharzt wird."[1]) Demgemäß entsteht im Laufe eines Tages aus 2,5 g Chinon (1 Mol.) und 5,5 g Thiophenol (2 Mol.) in Ligroin nur 1,96 g Thiophenochinon, das bei glatter Oxydation 1,91 g Dithiophenylchinon liefern sollte. Posner erhielt aus obigem Gemisch nach dreistündigem Stehen bei der Oxydation mit wäßriger Permanganatlösung, unter Anwendung von 2 Atomen disponibelm Sauerstoff, 3,6 g Dithiophenylchinon, und ich schloß aus dieser Tatsache, in Verbindung mit dem Verhalten des Thiophenochinons, das durch Wasser sofort in Chinon und Thiophenol zerlegt wird, daß Posner bei diesen Versuchen nur ein Gemisch von Chinon und Thiophenol oxydierte.[2])

Um den quantitativen Verlauf zu erklären, vertritt nun Posner in seiner Erwiderung die folgende neue Annahme: Er gibt an, es sei durchaus wahrscheinlich, daß „das Thiophenochinon mit noch weiteren Thiophenolmolekülen leicht zersetzliche Additionsprodukte gibt, die in der Ligroinmutterlauge löslich sind. Wenn man äquivalente Lösungen von Chinon und Thiophenol in Ligroin mischt, kommt es zu einem Gleichgewicht zwischen der in Lösung bleibenden Menge komplexeren Additionsverbindungen. Setzt man aber das Chinon in großem Überschuß zu, so wird die Bildung dieser löslichen, thiophenolreicheren Produkte zurückgedrängt, und es fällt nun quantitativ diejenige Thiophenochinonmenge aus, die der Gesamtmenge Thiophenol entspricht."[3]) Posner behauptet, daß die Annahme von löslichen, thiophenolreicheren Additionsprodukten „durchaus nicht rein hypothetisch ist, sondern in meiner Arbeit eine experimentelle Bestätigung gefunden hat."[4]) Diese Behauptung stützt sich auf die Oxydation eines in Ligroin gelösten Gemisches von Chinon und Thiophenol — letzteres in großem Überschuß — mit wäßriger Permanganatlösung.[5]) Es entsteht zunächst „ein schwarzer Niederschlag, der höchstwahrscheinlich Thiophenochinon darstellt." Derselbe geht in „ein

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 432 (1909).
[2]) Das. 433. [3]) Das. 80, 274. [4]) Das. S. 276.
[5]) Posner, Ann. Chem. 336, 145.

farbloses, schmieriges Produkt über, aus dem keine einheitliche Verbindung isoliert werden konnte." Durch Oxydation des obigen Gemisches mit wäßriger Permanganatlösung konnte eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{66}H_{48}S_8O_6$ isoliert werden, die ein aus 1 Mol. Dithiophenylchinon und 2 Mol. Trithiophenylhydrochinon bestehendes Additionsprodukt darstellt. Für die Entstehung dieses Körpers hat Posner[1]) die folgende Erklärung; das Thiophenochinon wird zuerst zu Dithiophenylchinon oxydiert; ein Teil desselben „addiert Thiophenol und bildet, wie vorher nachgewiesen wurde, 2,3,6-Trithiophenylhydrochinon, und schließlich bilden diese beiden Produkte ein phenochinonartiges Additionsprodukt." [1]) So verständlich diese Erklärung ist, so unverständlich ist die Behauptung Posners, daß seine neue Annahme in betreff der Bildung von thiophenolreicheren, löslichen Additionsprodukten aus Thiophenochinon und Thiophenol durch seine erwähnten Versuche „eine experimentelle Bestätigung gefunden hat." Die neue Annahme Posners soll auch den quantitativen Verlauf der Oxydation bei Anwendung von zwei Atomen disponiblen Sauerstoffs erklären; nämlich, es träte eine Störung des Gleichgewichts bei dem Vorgang ein, wodurch neues Thiophenochinon ausfällt und oxydiert wird, oder das hypothetische komplizierte Thiophenon-Thiophenolderivat durch die wäßrige Permanganatlösung stufenweise unter Thiophenochinonbildung zerstört wird. Diese Annahmen stehen im Widerspruch mit einem von Posner[2]) angestellten Oxydationsversuche, wobei nur 1 Atom disponiblen Sauerstoffs zur Wirkung kam, und wobei, anstatt 3,1 g Dithiophenylchinon bei Anwendung von 2 Atomen Sauerstoff, fast nichts gewonnen wurde. Übrigens ist die neue Annahme Posners nicht nur experimentell unbegründet, sondern zur Erklärung des quantitativen Verlaufs der Oxydation ganz hinfällig, da die Bedingungen des Versuches, d. h. die Ausführung der Oxydation in Gegenwart von Wasser, die Existenz des Thiophenochinons ausschließt.[2])

In meiner Kritik habe ich[3]) dargetan, daß die von Posner ausgesprochene „ganz einwandsfreie" Erklärung der Struktur

[1]) Posner, Ann. Chem. **336**, 146.
[2]) Ann. Chem. **336**, 124.
[3]) Dies. Journ. [2] **79**, 433.

des Thiophenochinons unbegründet ist, da er sie auf Oxydationsversuche in Gegenwart von Wasser stützt und Thiophenochinon sofort durch dieses Lösungsmittel in Chinon und Thiophenol dissoziiert wird.

In seiner Erwiderung behauptet Posner[1]): „Dieser Einwand zeigt zunächst nur, daß Michael meine Arbeit nicht mit der nötigen Sorgfalt gelesen hat", und er gibt an, daß er zwar diese Art der Oxydation als „zweckmäßigste und rascheste Darstellungsmethode" empfohlen habe, aber mit der Angabe, daß die Oxydation auch ohne weitere Zusätze vor sich geht. Besonders wird hervorgehoben, er habe ausdrücklich betont, daß, „wenn man Chinon und Thiophenol in Ligroinlösung mischt und das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln stehen läßt, durch die Oxydationswirkung des überschüssigen Chinons als einziges faßbares Oxydationsprodukt das 3,6-Dithiophenylchinon entsteht."[2]) Daraus folgerte Posner[2]): „Hier ist weder ein hydroxylhaltiges Lösungsmittel verwandt, noch ist Wasser zugegen, von einem hydrolytischen Zerfall des Thiophenochinons kann also gar nicht die Rede sein. Der Haupteinwand Michaels ist also grundlos und ist nur auf dessen flüchtige Kenntnisnahme meiner Arbeit zurückzuführen"[2]), und weiter, „wenn man aber selbst die Möglichkeit der Michaelschen Behauptung für die Oxydation mit wäßrigem Permanganat zugeben will[3]), so ist diese Annahme für die Autoxydation in indifferenten Lösungsmitteln bei Abwesenheit von Hydroxyl, im Dunkeln und unter Luftabschluß, also durch ausschließliche Oxydationswirkung des Chinons vollkommen unhaltbar."[4])

Der Leser der Posnerschen Erwiderung muß aus solchen Angaben schließen, daß meine Kritik der „ganz einwandsfreien" Erklärung Posners von der Struktur des Thiopheno-

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 272. [2]) Das. 80, 273.

[3]) So recht klar scheint es Posner immer noch nicht zu sein, denn an anderer Stelle (S. 281) sagt er: „Bei der sogenannten „nassen" Oxydation befindet sich dagegen das Thiophenochinon in einem indifferenten Stadium und ist vor der Wirkung des Wassers ziemlich geschützt." Wenn das Thiophenochinon wirklich geschützt wäre, so würde es überhaupt nicht oxydiert werden, da das Permanganat in Wasser, aber nicht in Ligroin löslich ist.

[4]) Das. 275.

chinons unberechtigt ist, und daß die Bildung des Dithiophenylchinons in indifferenter Lösung unberücksichtigt geblieben ist. Damit man in betreff des ersten Punktes beurteilen kann, inwieweit die Behauptungen Posners mit den Tatsachen übereinstimmen, zitiere ich hier die betreffende Stelle aus seiner Abhandlung, wobei hervorgehoben sei, daß Posner[1]) die quantitativen Oxydationsversuche mit wäßriger Permanganatlösung ausführte. „Ganz einwandsfrei wird die Formel des Thiophenochinons durch sein Verhalten bei der Oxydation erklärt, deren ausführliches Studium sich im experimentellen Teile dieser Arbeit findet. Wie dort gezeigt werden wird, läßt sich das Thiophenochinon nur dann glatt oxydieren, wenn die Menge des Oxydationsmittels genau für die Wirkung von 2 At. Sauerstoff pro Molekül berechnet ist. Bei Anwendung geringerer Sauerstoffmengen entstehen Gemische, aus denen sich immer nur die gleiche Verbindung, jedoch in viel schlechterer Ausbeute isolieren läßt, und auch bei Anwendung größerer Sauerstoffmengen wird nur ein Teil des entstandenen Oxydationsproduktes völlig zerstört, niemals aber werden höhere Oxydationsprodukte gebildet. Wie dieser Umstand und die Analyse zeigen, ist das Oxydationsprodukt aus dem Thiophenochinon durch Aboxydation von 4 At. Wasserstoff entstanden.“[2])

Darauf macht Posner einige Angaben über die Eigenschaften des Oxydationsproduktes, sowie die Bemerkung, daß die Entstehung desselben nur durch die Annahme verständlich ist, daß das Thiophenochinon „das zugehörige Derivat eines tetrahydrierten Chinons“[3]) ist, wovon der Theorie nach drei Isomere möglich sind. Posner meint, daß die Struktur eines dieser Isomeren mit der Bildungsweise des Thiophenochinons unvereinbar ist, daß aber die Formeln der beiden anderen Isomeren begründet sind, wenn sich die beiden Moleküle von Thiophenol an die beiden Doppelbindungen des Chinons anlagern. Man sollte daher erwarten, daß die diesen beiden Formeln entsprechenden Körper neben einander entstehen. Dies ist aber nicht der Fall, sondern bei Ausschluß sekundärer Reaktionen, d. h. in indifferenten Lösungsmitteln, entsteht nur

[1]) Ann. Chem. **336**, 124. [2]) Das. S. 95. [3]) Das. S. 97.

ein Additionsprodukt, das bei der Oxydation nur ein Oxydationsprodukt liefert, während sich eine stellungsisomere Verbindung nur auf einem Umweg erhalten läßt." Dieser Umweg besteht darin, daß man das Thiophenochinon „kurze Zeit in hydroxylhaltigen, oder wochenlang in trocknen, indifferenten Lösungsmitteln stehen läßt." Im Anschluß daran folgt die, unten angegebene Vorstellung über Bildung des isomeren Dithiophenylchinons.

Die Beziehung zwischen der Struktur des Thiophenochinons und dessen Verhalten bei der Oxydation wird von Posner nur an den zwei besprochenen Stellen behandelt, und, soweit man aus seinen Angaben schließen kann, hat Posner in seiner Abhandlung die Struktur des Thiophenochinons allein auf Oxydationsversuche in Gegenwart von Wasser begründet.

Wie wenig richtig es aber ist, daß in meiner Kritik die Bildung des Dithiophenylchinons in indifferentem Lösungsmittel bei Ausschluß von weiteren Zusätzen unberücksichtigt geblieben sei, und wie unhaltbar der von Posner aus dem Verhalten des Thiophenochinons bei dieser Oxydation gezogene Schluß über dessen Struktur ist, geht aus folgenden Stellen meiner Kritik klar hervor. „Das Thiophenochinon ist sogar bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Ligroin unbeständig und zerfällt langsam in Chinon und Thiophenol. Da der dissoziierte Anteil sich unter gleichen Verhältnissen nicht mehr zu Thiophenochinon vereinigen kann, so ist es möglich, daß Chinon als Oxydationsmittel auf das Gemisch von Chinon und Thiophenol wirkt, wobei theoretisch drei isomere Dithiophenylchinone entstehen könnten,"[2]) und ferner: „Die Behandlung einer Suspension von Thiophenochinon in Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff mit wäßrigem Permanganat ist, wie oben gezeigt wurde, nicht als eine Oxydation in „indifferenten" Lösungsmitteln anzusehen; vielmehr kommt eine solche Oxydation zustande, wenn man ein Gemisch von Chinon und Thiophenol in Ligroin sich selbst überläßt, wobei das Chinon als Oxydationsmittel auftritt, und in diesem Falle entstehen die beiden Isomeren."[3])

---

[1]) Posner, Ann. Chem. **336**, 98.

[2]) Dies. Journ. [2] **79**, 435. [3]) Daselbst [2] **79**, 436.

Der für die Ansichten Posners nun so außerordentlich wichtig gewordene Versuch im Dunkeln ist in seiner Abhandlung erst im experimentellen Teile und nur in einer Fußnotiz beschrieben. Er schließt daraus lediglich, daß „das Licht von Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ist.“[1]) Da Posner diesen Versuch erst in seiner Erwiderung zur Stütze seiner theoretischen Ansichten heranzieht, so kann ich ihm mit weit größerem Rechte vorwerfen, daß er seine eigene Abhandlung nicht mit „der nötigen Sorgfalt“, oder „nur flüchtig“ gelesen habe. Es fragt sich nun, ob dieser Versuch im Dunkeln wirklich die Posnerschen Ansichten stützt? Aus 22 g Chinon und 11 g Thiophenol entstehen 16,5 g Thiophenonchinon, d. h dieses wird in einer, dem angewandten Thiophenol entsprechenden Menge gebildet. Läßt man nun ein solches Gemisch zehn Tage lang in hellem Lichte stehen, so bilden sich 10,2 g (62 % der Theorie) an Oxydationsprodukt, wovon etwa 3,2 g aus dem bei der wäßrigen Oxydation entstehenden Dithiophenylchinon (Schmelzp. 257°) und 7,1 g aus dem Isomeren (203°) bestehen; im Dunkeln dagegen bildet sich nur ca. 3,4 g Oxydationsprodukt, das gänzlich aus dem ersteren Chinonderivat (257°) besteht. Im letzteren Fall sind also ca. 20 % des zuerst entstandenen Thiophenochinons zu dem bei 257° schmelzenden Dithiophenylchinon oxydiert worden, im Lichte ca. 19 % zu dem gleichen Derivat, wobei nebenbei noch 43 % vom Isomeren entstehen. Der einzige Schluß, den man aus diesen Versuchen ziehen kann, ist, daß in betreff der Bildung des bei 257° schmelzenden Dithiophenylchinons der Vorgang im Licht der gleiche wie im Dunkeln ist, und daß aus einem unbekannten Grunde die Bildung des Isomeren (203°) im Dunkeln nicht zustande kommt. Die Entstehung des bei 257° schmelzenden Dithiophenylchinons ist darauf zurückzuführen, daß Chinon als Oxydationsmittel auf das durch Dissoziation des Thiophenochinons entstehende Gemisch von Chinon und Thiophenol einwirkt, wie ich[2]) schon in meiner Kritik erklärte. Die Annahme Posners, daß gerade die Oxydation im Dunkeln „die einfachste Form der Oxydation darstellt, aus der man wohl

---

[1]) Posner, Ann. Chem. **336**, 128.
[2]) Dies. Journ. [2] **79**, 435.

Rückschlüsse auf die Konstitution der entstehenden Produkte machen kann“[1]), ist unbegründet, ebenso wie auch der von ihm daraus gezogene Schluß: „Die Bildung eines Dithiophenylchinons in der Kälte und im Dunkeln in einem indifferenten Lösungsmittel und unter Ausschluß fremder Oxydationsmittel ist nur verständlich, wenn man annimmt, daß Thiophenochinon das zugehörige Derivat eines tetrahydrierten Chinons oder eines dihydrierten Hydrochinons ist.“[2])

Die Entstehung des isomeren Dithiophenylchinons (Schmelzpunkt 204°) erklärt Posner auf folgende Weise: „Das Thiophenochinon zerfällt bis zu einem gewissen Grade in Chinon und Thiophenol und das hierdurch entstandene Chinon wirkt oxydierend auf unverändertes Thiophenochinon. Hierdurch entsteht dasselbe Oxydationsprodukt wie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Indem auf diese Weise eine gewisse Quantität Thiophenochinon endgültig entfernt und der vorhandene Gleichgewichtszustand gestört wird, kann eine Wiederanlagerung von Thiophenol an vorhandenes Chinon, oder an einen vielleicht als Zwischenprodukt vorhandenen Komplex stattfinden, durch die die Möglichkeit der Entstehung eines zweiten stellungsisomeren Thiophenochinons gegeben wird. Letzteres wird nun wiederm durch freies Chinon oxydiert.“[3])

Diese Erklärung für die Bildung des isomeren Dithiophenylchinons ist nicht stichhaltig. Wenn Thiophenochinon in Thiophenol und Chinon dissoziiert wird, und diese sich nun aus irgend einem Grunde wieder vereinigen, so liegt darin kein Grund für die Entstehung eines isomeren Thiophenochinons vor. Selbst wenn man mit Posner annehmen wollte, daß ein aus 1 Mol. Thiophenol und 1 Mol. Chinon bestehendes Zwischenprodukt dabei sich bildet und dieses durch Addition von Thiophenol zu einem isomeren Thiophenochinon führt, so müßte man denselben Vorgang auch bei der Bildung des bekannten Thiophenochinons annehmen, und dieses müßte ein Gemisch von Isomeren sein, was jedoch nicht der Fall ist.

Durch die obigen Betrachtungen werden auch die Speku-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 281. [2]) Das. S. 276.
[3]) Ann. Chem. 336, 127; vergl. auch S. 100.

lationen Posners über die Konstitution der zwei Dithiophenylchinone hinfällig. In seiner Abhandlung schreibt Posner[1]) dem bei der Oxydation mit wäßrigem Permanganat entstehenden Chinonderivat die 2,5-Struktur zu, da er meint, daß sich hier der Vorgang in indifferentem Lösungsmittel vollzieht, wobei sekundäre Reaktionen ausgeschlossen sind; dem bei 203° schmelzenden Isomeren kommt nach Posner die 2,6-Struktur zu. In meiner Kritik zeigte ich, daß diese Folgerungen unbegründet sind und daß die Posnerschen Oxydationsversuche „weder zur Feststellung der Konstitution der geschwefelten Chinonderivate, noch als Grundlage weitgehender theoretischer Deduktionen angewandt werden sollten. Wollte man jedoch das Posnersche Argument konsequent auf seine Versuchsresultate anwenden, so würde man zu Schlüssen gelangen, die den seinen gerade entgegengesetzt sind.“[2]) Natürlich ist es wieder der Versuch im Dunkeln, welcher Posner zu der Behauptung veranlaßt: „Diese Folgerungen Michaels sind sämtlich unhaltbar und zeigen nur immer wieder, wie flüchtig er meine Arbeit gelesen hat.“[3]) Da jedoch oben gezeigt wurde, daß die Folgerungen Posners aus diesem Versuche im Dunkeln, wie auch die Annahme sekundärer Reaktionen unter dem Einfluß des Lichts unhalthar sind, so sind meine früheren Einwände gegen die Folgerungen Posners in betreff der Konstitution der Dithiophenylchinone in jeder Beziehung aufrecht zu halten; eine Begründung der Posnerschen Strukturen der Dithiophenylchinone liegt nicht vor.

In meiner Kritik wurde auf die Additionsfähigkeit von Mercaptanen an die Äthylengruppe gewisser, ungesättigter Ketone hingewiesen und angegeben, daß „die so entstehenden Additionsprodukte sich stets als stabile Körper erweisen, d. h. sie zerfallen nicht leicht in ihre Komponenten.“[4]) Der Analogie nach müßte also Thiophenochinon, wenn es die von Posner befürwortete Struktur des 2,5-Dithiophenyl-p-diketohexamethylens besäße, ein weit beständigerer Körper sein, als er in Wirklichkeit ist. Hierzu gibt Posner[5]) an: „Die ge-

[1]) Ann. Chem. **336**, 98.
[2]) Dies. Journ. [2] **79**, 436.
[3]) Das. **80**, 280.
[4]) Dies. Journ. [2] **79**, 433.
[5]) Das. **80**, 276.

nannten Additionsprodukte sind meist recht unbeständig und ihre normalen Oxydationsprodukte, die Sulfone, entstehen, selbst bei sorgfältigster Eiskühlung meist in sehr geringer Menge, wie ich bei meinen vielen Arbeiten auf diesem Gebiet oft zu meinem Leidwesen erfahren habe. Die Zersetzlichkeit des Thiophenochinons steht also durchaus in Einklang mit meiner Formel."

Daß die betreffenden Additionsprodukte jedoch in dem Sinne, wie ich den Begriff ausdrücklich präzisierte, stabile Körper sind, davon kann man sich leicht überzeugen, denn im Gegensatz zu Thiophenochinon werden sie nicht durch Lösungsmittel zersetzt und sie sind auch gegen Hitze weit beständiger als dieses. Die Angabe Posners, daß sie meist nur mit schlechter Ausbeute zu Sulfonen oxydiert werden können, ist in betreff der hier besprochenen Frage unwesentlich und zeigt nur, das Posner über das Verhältnis zwischen Konstitution und Stabilität bei diesen Körpern nicht im Klaren ist. Es entspricht dem „Additions-Abspaltungsgesetz"[1]), daß solche β-Derivate viel leichter als die entsprechenden α-Verbindungen unter dem Einfluß der Wärme, oder eines chemischen Reagens, das eine Affinität zu den Mercaptanen zeigt, in $\Delta^{\alpha\beta}$-Ketone und Mercaptane zerfallen. Bei einem so energischen Vorgang, wie es die Oxydation ist, kann bei solchen β-Thioderivaten, außer der Bildung des direkten Oxydationsprodukts, d. h. des entsprechenden Sulfons, auch eine Abspaltung in $\Delta^{\alpha\beta}$-Keton und Mercaptan vor sich gehen, da letzteres eine bedeutende Affinität zu Sauerstoff aufweist. Demnach muß die Ausbeute an Sulfon von dem angewandten Oxydationsmittel und von dem Verhältnis zwischen der Leichtigkeit der beiden möglichen Oxydationsvorgänge und der Struktur des Thioderivats abhängig sein.[2]) Übrigens läßt schon ein oberflächlicher Vergleich der Eigenschaften der substituierten Hexa-

[1]) Vgl. Michael, dies. Journ. [2] **60**, 291 (Regel IV), 373, 413; **68**, 499; Ber. **34**, 4215, 4036.

[2]) Posner macht leider in den betreffenden Untersuchungen nur ungenügende Angaben über die Ausbeute an Sulfon bei der Oxydation; in zwei Fällen (Ber. **34**, 1401) beschreibt er sie als „vorzüglich" und „sehr gut".

methylenderivate mit denen des Phenochinons und des Thiophenochinons die Posnersche Auffassung derselben als Hexamethylenderivate als eine chemische Absurdität erscheinen.

In meiner Kritik hielt ich[1]) die Hemiacetalstruktur des Phenochinons, bzw. des Thiophenochinons durchaus nicht für richtig, sondern bemerkte, daß sie, obwohl besser mit den Eigenschaften der Körper übereinstimmend, als die Hexamethylenstruktur, doch keineswegs befriedigend ist, und es wurden Gründe zur Stütze letzterer Meinung angeführt. Daß es Posner aber „unklar“[2]) ist, wie ich die Bildung von Dithiophenylchinon aus der Hemimercaptolstruktur des Thiophenochinons ungezwungen erklären will, erscheint doch befremdend, denn schon auf der folgenden Seite seiner Erwiderung zitiert er meine Erklärung, nämlich das Thiophenochinon zerfällt langsam in Gegenwart von Ligroin in Chinon und Thiophenol und das überschüssige Chinon tritt als Oxydationsmittel auf.

Solange man die bei der Thiophenochinonbildung auftretende Verharzung nicht erklärt hat und nicht weiß, weshalb der starke Überschuß des Chinons nötig ist, bleibt der Vorgang im Dunkeln. Wenn ich[3]) trotzdem diesen Körper als ein „Kekulésches Polymolekül“ angesehen habe, so ist es, weil diese Auffassung mit den Eigenschaften der Verbindung am besten übereinstimmt; selbst in betreff der auftretenden Farbevertiefung liegt völlige Analogie mit ähnlichen, unbeständigen „Polymolekülen“ aus Chinon und Dialkylanilinen[4]), bzw. Metallhalogeniden[5]) vor. Dazu gibt Posner[6]) an: „Wie Michael mit einer so nichtssagenden Formulierung z. B. die Oxydation des Thiophenochinons zu Dithiophenylchinon erklären und zum Verständnis des so eigenartigen chemischen Verhaltens des Chinons führen will, ist mir nicht klar geworden.“ Ein Kommentar hierzu ist wohl überflüssig.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 439.
[2]) Posner, dies. Journ. [2] 80, 277. [3]) Das. 79, 439.
[4]) Jackson, Amer. Chem. Journ. 31, 107; 34, 441.
[5]) K. H. Meyer, Ber. 41, 2569.
[6]) Dies. Journ. [2] 80, 282.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

104. 5. Mitteilung über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren;[1])

von

Ernst Mohr.

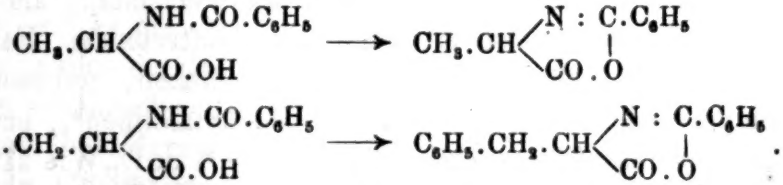
Über das Lacton des racemischen Benzoylphenylalanins;

von

Fr. Stroschein.[2])

Theoretischer Teil.

Da Benzoylalanin durch Essigsäureanhydrid bei 100° leicht in sein Lacton übergeführt werden kann (vergl. 3. Mitteilung), versuchten wir, diese Reaktion auch auf das leicht zugängliche Benzoylphenylalanin (Benzylhippursäure) zu übertragen:



Das Ausgangsmaterial (Benzoylphenylalanin) wurde aus Hippursäure und Benzaldehyd synthetisch bereitet, war also

---

[1]) 3. u. 4. Mitteilung s. dies. Journ. [2] 81, 473; 82, 60 (1910). Die in dieser 5. Mitteilung beschriebenen Versuche sind, ebenso wie ein Teil der in der 3. und 4. beschriebenen, unter Leitung des Herrn A. Darapsky ausgeführt worden, da ich durch Krankheit an der Arbeit im Laboratorium verhindert war. Mein Anteil an der vorliegenden Arbeit beschränkt sich daher im wesentlichen auf die Aufstellung des Planes und auf die hauptsächlichsten Direktiven. Herrn A. Darapsky danke ich auch hier nochmals bestens für seine freundliche Hilfe. Mohr.

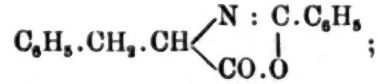
[2]) Dissertation, Heidelberg 1909; vorläufige Mitteilung Ber. 42, 2521 (1909).

racemisch; daher sind auch alle hieraus gewonnenen Derivate racemisch. Die Lactonbildung verläuft hier gerade so schnell und glatt, wie beim Benzoylalanin. Da das Lacton des Benzoylphenylalanins mit unseren Hilfsmitteln nicht destilliert werden konnte, und da beim Umkristallisieren allzuviel Substanz verloren geht, reinigten wir das rohe Lacton nur durch Trocknen im Vakuumexsikkator über Natronkalk. Das so von Essigsäure und ihrem Anhydrid befreite Lacton ist für fast alle Zwecke rein genug. Es addiert Wasser, Ätznatron, Alkohol, Chlorwasserstoff, Ammoniak, Anilin und Glykokoll genau so, wie die in den früheren Mitteilungen beschriebenen Lactone von Acylaminosäuren. Viele dieser Reaktionen spielen sich so schnell und so glatt ab, daß sie für präparative Zwecke empfohlen werden können. Zu Vergleichszwecken wurde auch die wenig glatt verlaufende Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzoylphenylalanin untersucht.

Einige der von uns dargestellten Substanzen (Chlorid, Äthylester und Amid des Benzoylphenylalanins) haben vor kurzem E. Fischer und J. Max beschrieben.[1]) Sie gewannen das Chlorid aus Benzoylphenylalanin und Phosphorpentachlorid in Acetylchloridlösung, den Ester und das Amid aus dem Chlorid nach den üblichen Methoden; ihre Mitteilung erschien erst nach dem Abschluß unserer Versuche.

Experimenteller Teil.

Lacton des racemischen Benzoylphenylalanins:



$C_{16}H_{13}O_2N = 251{,}1$.

20 M-M.[2]) fein gepulvertes Benzoylphenylalanin[3]) (5,38 g) wurde unter Feuchtigkeitsausschluß mit 35 M-M. Essigsäureanhydrid (3,57 g) auf dem Dampfbad am Steigrohr unter Umschütteln erwärmt; im Verlauf von ungefähr 18 Minuten

---

[1]) E. Fischer u. J. Max, Ann. Chem. 369, 281 (1909).

[2]) M-M. Abkürzung für Millimol.

[3]) Dargestellt nach der Vorschrift von E. Erlenmeyer jun., Ann. Chem. 275, 3 (1893) unter Berücksichtigung der Verbesserungen von E. Müller, Dissertation, Heidelberg 1904, S. 43.

entstand eine klare, hellgelbe Lösung. Nachdem diese noch 10 Minuten lang erhitzt war, wurde Essigsäure und ihr Anhydrid unter einem Druck von 11—15 mm bei einer Badtemperatur von 60° mittels eines langsamen, mit Chlorcalcium getrockneten Luftstromes im Laufe einer Stunde möglichst vollständig abdestilliert. Der hierbei zurückbleibende, zähe, hellgelbe Sirup (fast reines Lacton, verunreinigt durch etwas Farbstoff, Essigsäure und ihr Anhydrid) konnte in dem früher beschriebenen Apparate[1]) nicht einmal bei einem Druck von 0,3 mm unzersetzt destilliert werden: bei einer Badtemperatur von 170° stieg der Druck infolge Zersetzung (vergl. Schmelzpunkt des Lactons) von etwa 0,3 mm auf ungefähr 17 mm, ohne daß erhebliche Mengen überdestilliert wären. Daher wurde bei allen späteren Versuchen das zähflüssige, rohe Lacton in eine Schale gegossen und in den Exsikkator gestellt. Wenn (nach etwa einer halben Stunde) Kristalle sich abzuscheiden begannen, wurde der Sirup kräftig durchgerührt; er erstarrte hierbei sehr schnell zu einer weißen oder schwach gelblich gefärbten, steinharten Kristallmasse. Wurde er nicht umgerührt, so schritt die Kristallisation nur äußerst langsam voran; selbst nach 24-stündigem Stehen war der Schaleninhalt dann noch größtenteils eine zähe Flüssigkeit.

Das rohe, feste Lacton verlor seinen stechenden Essigsäureanhydridgeruch fast ganz, wenn es pulverisiert 24 Stunden lang im Vakuumexsikkator über Natronkalk stand; es zeigte jetzt selbst im geschmolzenen Zustand einen nur noch ganz schwachen, stechenden Geruch, der jedoch dem umkristallisierten Lacton (s. u.) völlig fehlt.

Von den hier folgenden Analysen wurde nur die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung mit umkristallisiertem Lacton (s. u.) ausgeführt. Zu jeder Analyse und zu jeder Titration diente Material von einem besonderen Versuch.

0,2907 g Substanz gaben 0,8132 g CO_2 und 0,1385 g H_2O.

0,1655 g Substanz gaben 8,2 ccm N bei 20,5° und 755,6 mm.

0,5865 g Substanz verbrauchten 23,30 ccm 0,1-fach normale Natronlauge.

0,5036 g Substanz verbrauchten 20,26 ccm 0,1-fach normale Natronlauge.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 81, 479 (1910).

0,5107 g Substanz verbrauchten 20,49 ccm 0,1-fach normale Natronlauge. (Indikator: Phenolphtalein.)

	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2N$:	Gefunden:				
C	76,46	76,29	—	—	—	— %
H	5,22	5,33	—	—	—	— „
N	5,59	—	5,59	—	—	— „
Mol.-Gew.:	251,1	—	—	251,7	248,6	249,2.

Wenn bei der Titration das Lacton mit der überschüssigen (etwa 50 Prozent) Natronlauge versetzt wurde, zeigte die Lösung genau wie bei der Titration des Lactons des Benzoylalanins[1]) starke blauviolette Fluorescenz, obwohl unter diesen Umständen nur äußerst wenig Substanz in Lösung geht. Auch hier ist der Grund der Fluorescenz noch unbekannt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad verschwand die Fluorescenz sehr schnell und das Lacton schmolz zu einem schwach gelblich gefärbten Öle. Nach etwa 5 Minuten langem Erwärmen schieden sich einige weiße Flocken aus, die beim Umschütteln leicht in Lösung gingen; das Öl löste sich jedoch nur sehr langsam auf. Nach einstündigem Erwärmen auf 100° war etwa noch die Hälfte ungelöst. Daher wurde nun die Lösung abgekühlt und das zu einem weißen Kristallklumpen erstarrte Öl in einer Reibschale zerdrückt. Nachdem alles wieder ohne Verlust zur natronalkalischen Lösung zurückgespült worden war, wurde auf etwa 400 ccm verdünnt und etwa $^1/_2$ Stunde lang auf 100° erwärmt; so entstand schließlich eine klare Lösung, deren Alkaliüberschuß zurücktitriert wurde.

Das Lacton löst sich in Äther, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff schon in der Kälte sehr leicht auf, ziemlich leicht in warmem Ligroin und Petroläther und scheidet sich aus den erkaltenden Lösungen in farblosen, feinen, oft büschelig zusammengewachsenen Nadeln wieder aus. Indessen sind diese Lösungsmittel zum Umkristallisieren nicht sehr geeignet, da sich das Lacton beim Auflösen häufig gelb färbt und schmierig wird; auch scheiden sich aus den erkaltenden Lösungen außer den weißen Nadeln oft gelbe, schmierige Klümpchen ab. Die beste, aber immer noch recht

[1]) Dies. Journ. [2] 81, 481 (1910).

verlustbringende Reinigungsmethode besteht in der Auflösung des Lactons in möglichst wenig natriumtrockenem Äther und Zusatz von Ligroin bis zur beginnenden Trübung; unter Chlorcalciumverschluß verdunstet in 24 Stunden ziemlich viel Äther unter gleichzeitiger Ausscheidung eines Teils des Lactons in Form feiner, büschelig verwachsener Nädelchen. Den Rest des Äthers entfernt man aus der Ligroinlösung durch Abdunsten im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure. Das so umkristallisierte und über Paraffinschnitzeln und Schwefelsäure getrocknete Lacton zeigte weder im festen, noch im geschmolzenen Zustande stechenden Geruch; erst beim Erhitzen bis zur Zersetzung traten stechende, zum Husten reizende Dämpfe auf. Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, daß der stechende Geruch, der an den Lactonen der Benzoylaminoisobuttersäure[1]) und des Benzoylalanins[2]) beobachtet wurde, von Essigsäureanhydridspuren herrühren. Da diese Lactone aber verhältnismäßig flüchtig sind, sind noch mehr Versuche zur Prüfung der hier ausgesprochenen Vermutung nötig. Das umkristallisierte Lacton des Benzoylphenylalanins wird bei etwa 67° weich, und schmilzt bei 71° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit; bei etwa 170° beginnt Gasentwickelung, ohne daß die Schmelze sich färbt. Das nicht umkristallisierte, aber nach Ausweis der Analysen und Titrationen recht reine Lacton schmolz bei 66°.

Aus den bei den oben angeführten Titrationen gewonnenen Lösungen von benzylhippursaurem Natrium wurde durch überschüssige Salzsäure das Benzoylphenylalanin ausgefällt: zuerst entstand eine milchige Trübung, die in mehreren Stunden sich in große, farblose, rhombische Tafeln verwandelte, deren spitze Ecken gerade abgestumpft waren; Schmelzp.: 181°—182°; Schmelzpunkt des Gemisches mit reinem Benzoylphenylalanin: 182°—183°.

Auch reines Wasser verwandelt das Lacton wieder in Benzoylphenylalanin: 10 M.-M. Lacton (2,5 g) wurde in einer Reibschale mit 10 ccm Wasser verrieben und 10 Minuten lang auf dem Dampfbad erwärmt. Nach 24-stündigem Stehen wurde das so regenerierte Benzoylphenyl-

[1]) Dies. Journ. [2] 81, 60 (1910).
[2]) Das. S. 482.

alanin aus der wäßrigen Suspension abfiltriert. Das Rohprodukt ist weiß; Ausbeute: 2,5 g = 93 % der theoretischen Menge. Schmelzp.: 181°—182°, nach dem Umkristallisieren aus 10 ccm siedendem Alkohol: 182°—183°; farblose, rhombische Täfelchen, deren spitze Ecken gerade abgestumpft waren.

Äthylester des racemischen Benzoylphenylalanins[1]),

$$C_6H_5.CH_2.CH\begin{cases}NH.CO.C_6H_5\\COOC_2H_5\end{cases};\quad C_{18}H_{19}O_3N = 297{,}2.$$

Die Lösung von 20 M-M. Benzoylphenylalaninlacton (5,02 g) in 50 ccm absolutem Alkohol wurde $2^1/_2$ Stunden lang zum Sieden erwärmt. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Alkohol auf dem Wasserbad unter Atmosphärendruck abdestilliert; der sirupöse Rückstand wurde noch warm in ein Schälchen gegossen und die letzten Reste mit möglichst wenig warmem Alkohol nachgespült. Nach zwölfstündigem Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure begann der Sirup langsam fest zu werden; erst nach fünftägigem Stehen im Exsikkator über mehrmals erneuerter Schwefelsäure war die Masse fest, aber noch nicht so fest, daß sie hätte pulverisiert werden können. Ausbeute: 5,3 g = 89 % der theoretischen Menge. 4,6 g des rohen Esters wurde aus 26 ccm siedendem, 55-volumenprozentigem Alkohol umkristallisiert. Die Hauptmenge des Esters schied sich zunächst als Öl ab, das sich am Boden sammelte und später zu einem festen Kristallklumpen erstarrte; nur ein kleiner Teil schied sich in feinen, weißen Nadeln aus. Der zweimal umkristallisierte Ester wird etwa bei 75° weich; die Hauptmenge schmilzt bei 89°; bei 90°—91° ist die Schmelze klar; bei etwa 210° beginnt die immer noch farblose Schmelze Gas zu entwickeln (Schmelzpunkt nach E. Fischer und J. Max 94°—94,5° unkorrigiert). Der Ester löst sich sehr leicht in Äther und Benzol, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin und sehr schwer in Wasser.

0,3058 g Substanz gaben 0,8169 g CO_2 und 0,1786 g H_2O.
0,1733 g Substanz gaben 7,45 ccm N bei 20,5° und 755,6 mm.

[1]) Vergl. E. Fischer u. J. Max, Ann. Chem. 369, 281 (1909).

	Berechnet für $C_{16}H_{19}O_3N$:	Gefunden:
C	72,68	72,86 %
H	6,44	6,53 „
N	4,72	4,85 „.

Amid des racemischen Benzoylphenylalanins[1]),

$$C_6H_5.CH_2.CH\begin{cases}NH.CO.C_6H_5\\CO.NH_2\end{cases};\quad C_{16}H_{16}O_2N_2 = 268{,}2.$$

Eine Lösung von 20 M.-M. Benzoylphenylalaninlacton (5,02 g) in 75 ccm natriumtrockenem Äther wurde unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß mit trockenem Ammoniak gesättigt. Das Amid schied sich sofort als weißes Kristallpulver ab, welches nach mehrstündigem Stehen abfiltriert wurde. Ausbeute: 5,1 g = 95 % der theoretischen Menge. Schmelzpunkt des Rohproduktes: 183°—184°. Das Amid löst sich in Alkohol leicht, in Benzol ziemlich schwer, in Äther noch schwerer, in Ligroin und Wasser fast gar nicht. 5 g Rohprodukt wurde aus 70 ccm siedendem, verdünntem Alkohol (1:1) umkristallisiert; beim Erkalten fiel das Amid in feinen, weißen Nadeln wieder aus. Das zweimal umkristallisierte Amid wird bei etwa 193° weich, schmilzt bei 196° zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, die bei etwa 235°—240° sich hellbraun färbt und Gas zu entwickeln beginnt (Schmelzpunkt nach E. Fischer und J. Max 195° unkorrigiert).

0,2599 g Substanz gaben 0,6840 g CO_2 und 0,1406 g H_2O.
0,2078 g Substanz gaben 19,5 ccm N bei 22,0° und 744,9 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
C	71,59	71,78 %
H	6,01	6,05 „
N	10,47	10,36 „.

Auch beim Schütteln einer Ligroinlösung des Lactons mit wäßrigem Ammoniak entsteht bei Zimmertemperatur das Amid schnell in reichlicher Menge.

Während das Amid des Benzoylalanins durch siedende, verdünnte Natronlauge schnell und weitgehend verseift wird, wird das Amid des Benzoylphenylalanins offenbar infolge seiner geringen Löslichkeit von siedender Natronlauge viel langsamer angegriffen; geringe Ammoniakentwickelung während

[1]) Vergl. E. Fischer u. J. Max, Ann. Chem. 369, 282 (1909).

des Kochens beweist geringe Verseifung des Amids; die Bildung eines cyklischen, schwach sauren Imids erfolgt, wenn überhaupt, dann sicher nur in ganz untergeordnetem Umfange oder sehr langsam. 2,0 M-M. Benzoylphenylalanylamid (0,54 g) wurde mit 5 ccm normaler Natronlauge 10 Minuten lang zum schwachen Sieden erhitzt. Geringe Ammoniakentwickelung war bemerkbar, ohne daß erhebliche Mengen Amid in Lösung gingen. Nach dem Abfiltrieren vom Ungelösten, das sich durch seinen Schmelzpunkt und den seiner Mischprobe als unverändertes Ausgangsmaterial (Amid) erwies, wurde das Filtrat mit Eisessig schwach angesäuert; es schieden sich nur ganz geringe Mengen schwach gelblich gefärbter Nädelchen ab. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man 2,0 M-M. Amid (0,54 g) mit 5 ccm 2-fach oder 6-fach normaler Natronlauge 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Auch bei Anwendung der vierfachen Menge 6-fach normaler Natronlauge bleibt die Hauptmenge des Amids unverändert, wenigstens bei der oben angegebenen kurzen Kochdauer (10 Minuten), die absichtlich mit Rücksicht auf die analogen Versuche mit Benzoylalanylamid[1]) und Benzoyl-α-aminoisobutyrylamid[1]) eingehalten wurde. Imidbildung war auch hier nicht nachweisbar. Auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erfolgt keine Imidbildung: 4,0 M-M. Amid (1,07 g) wurde mit 10 M-M. Essigsäureanhydrid (1,02 g) gekocht; nach 3 Minuten entstand eine klare, hellgelbe Lösung, welche noch eine Stunde lang weiter gekocht wurde, wobei sie sich hellbraun färbte. Bei längerem Abkühlen mit Eiswasser erstarrte die ganze Lösung zu einem Kristallkuchen (zu Warzen zusammengewachsene, feine, weiße Nädelchen). Der abfiltrierte und mit natriumtrockenem Äther gewaschene Niederschlag erwies sich als unverändertes Amid (Schmelzpunkt: 194°; Schmelzpunkt der Mischprobe 194°—195°).

Anilid des racemischen Benzoylphenylalanins,

$$C_6H_5.CH_2.CH\begin{cases}NH.CO.C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{cases};\quad C_{22}H_{20}O_2N_2 = 344{,}2.$$

20 M-M. Benzoylphenylalaninlacton (5,02 g) wurde in 30 ccm natriumtrockenem Äther gelöst und mit 25 M-M.

[1]) Dies. Journ. [2] 81, 62, 486 (1910).

frisch destilliertem Anilin (2,33 g) versetzt. Schon nach etwa einer Minute begann die Abscheidung des Anilids (feines, weißes Kristallpulver) aus der ursprünglich klaren Lösung. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Kolbeninhalt kurze Zeit bis zum Sieden des Äthers erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Anilid abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausbeute: 6,65 g = 96 % der theoretischen; Schmelzpunkt des offenbar schon sehr reinen Rohproduktes: 231°—232°. Das Anilid löst sich in siedendem Alkohol nur schwierig, in siedendem Benzol noch schwerer, in siedendem Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff nur in Spuren; in Äther ist es fast unlöslich, in Wasser völlig unlöslich. 1 g Anilid braucht zur klaren Lösung etwa 190 ccm siedenden, 94-prozent. Alkohol. Das zweimal aus Alkohol umkristallisierte Anilid (feine, weiße Nädelchen) schmilzt bei 233°—234° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei etwa 280° Gas zu entwickeln beginnt, ohne sich hierbei dunkel zu färben.

0,2898 g Substanz gaben 0,8151 g CO_2 und 0,1562 g H_2O.
0,1484 g Substanz gaben 10,78 ccm N bei 18,0° und 755,6 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:
C	76,70	76,71 %
H	5,86	6,03 „
N	8,16	8,30 „.

Chlorid des racemischen Benzoylphenylalanins[1]),

$$C_6H_5.CH_2.CH\begin{cases}NH.CO.C_6H_5\\CO.Cl\end{cases};\quad C_{16}H_{14}O_2NCl = 287{,}6.$$

I. Darstellung durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Lacton.

Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine wasserfreie ätherische Lösung des Benzoylphenylalaninlactons scheidet sich das Chlorid trotz energischer Kühlung mit Kältegemisch zunächst oft als weißes Öl oder in salbenförmigen Klumpen ab. Zufriedenstellende Resultate ergaben sich nur, wenn zunächst nur eine minimale Menge Chlorwasserstoff auf die Oberfläche der stark gekühlten ätherischen Lösung (10 M-M. Lacton (2,5 g) in 70 ccm natriumtrocknem

[1]) Vergl. E. Fischer u. J. Max, Ann. Chem. 369, 281 (1909).

Äther) geleitet wurde, bis diese sich trübte. Erst dann, wenn die sofort ausfallenden salbenweichen Flocken kristallinisch erstarrt waren, wurde zunächst noch langsam, später etwas schneller Chlorwasserstoff eingeleitet (im ganzen etwa zwei Stunden lang). Das in Form eines weißen, sehr feinen Pulvers auskristallisierte Chlorid wurde von der gelben, ätherischen Lösung abfiltriert und über Natronkalk getrocknet. Ausbeute: 1,66 g = 57 % der theoretischen Menge. Durch Einengen der gelben ätherischen Mutterlauge im Vakuumexsikkator konnte noch etwa 0,7 g gelblich gefärbtes Chlorid gewonnen werden.

0,2873 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 22,0° und 736,4 mm.
0,2734 g Substanz gaben 0,1233 g AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2NCl$:	Gefunden:
N	4,88	5,17 %
Cl	12,33	11,15 „.

Die Chlorbestimmung wurde in derselben Weise ausgeführt, wie beim Chlorid des Benzoylalanins[1]); das Benzoylphenylalanylchlorid löste sich in der verdünnten, überschüssigen Alkalilauge auf dem Wasserbade erst im Verlauf von etwa $2^1/_2$ Stunden vollkommen klar auf.

Das Chlorid ist in siedendem Ligroin und Benzol unlöslich oder schwer löslich, in Aceton sehr leicht löslich, in Äther etwas löslich. Es fiel immer in unregelmäßig ausgebildeten Kristallen aus, deren Form nicht mit Sicherheit erkannt werden konnte. Nach E. Fischer und J. Max bildet das aus Benzol umkristallisierte Chlorid rhombenähnliche Tafeln. Unser Chlorid begann bei etwa 125° weich zu werden und stark zusammenzusintern; bei etwa 150° begann lebhafte Gasentwickelung; bei etwa 165° wurde die gelbliche Schmelze klar. Nach E. Fischer und J. Max schmilzt es, schnell erhitzt, unter Zersetzung gegen 123°—125°.

Das Chlorid des Benzoylphenylalanins ist ebenso wie das des Benzoylalanins gegen Feuchtigkeit, Wasser, wäßrige Alkalilauge usw. sehr empfindlich. Es riecht an der Luft stechend und färbt ein darüber gehaltenes Lackmuspapier fast sofort rot. Das bei der Umsetzung mit heißer, verdünnter Natron-

[1]) Dies. Journ. [2] 81, 488 (1910).

lauge entstehende Benzoylphenylalanin kann leicht als solches identifiziert werden. Mit kaltgesättigter, ätherischer Ammoniaklösung[1]) liefert das Chlorid das Amid des Benzoylphenylalanins; Schmelzpunkt des weißen Rohproduktes: 161°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus 25-volumprozent. Alkohol (farblose Nädelchen): 195°—196°, nach der Mischung mit reinem Amid anderer Herkunft: 195°—196°.

II. Darstellung des Chlorids aus Benzoylphenylalanin und Thionylchlorid.

Die Umsetzung erfolgt noch weniger glatt als beim Benzoylalanin[2]), so daß nur stark verunreinigtes Chlorid erhalten wurde. 5 M-M. pulverisiertes Benzoylphenylalanin (1,35 g) wurde mit 7,5 M-M. Thionylchlorid (0,89 g) versetzt; als der mit einem Chlorcalciumrohr verschlossene Kolben in 25° warmes Wasser getaucht wurde, begann die Umsetzung sofort. Die Masse färbte sich erst rotgelb und wurde schließlich braunrot. Die ungelösten Klumpen wurden mit dem Glasstab zerdrückt. Etwa 4 Minuten nach Versuchsbeginn schien alles klar gelöst zu sein, soweit die lebhafte Gasentwickelung dies überhaupt erkennen ließ. Beim Abkühlen in einer Kältemischung verschwand der Schaum und es entstand eine braungelbe, zähe Flüssigkeit, die beim Reiben mit dem Glasstab nur sehr geringe Mengen undeutlich ausgebildeter Kristalle abschied. Da die Kristallisation im Laufe einer halben Stunde nicht merklich voranschritt, wurde die Masse im Vakuumexsikkator über Natronkalk von Thionylchlorid, Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff befreit. Die hierbei zurückbleibende rotbraune, schmierige Masse erhärtete im Lauf von 24 Stunden kristallinisch.

0,3514 g Substanz gaben 0,1291 g AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2NCl$:	Gefunden:
Cl	12,33	9,08 %.

Ausführung der Chlorbestimmung genau wie oben (S. 331) angegeben. Beim Erhitzen verhielt sich das Chlorid infolge

---

[1]) Versuchsausführung wie beim Benzoylalanylchlorid: dies. Journ. [2] 1, 491 (1910).

[2]) Dies. Journ. [2] 81, 489 (1910).

seiner geringeren Reinheit etwas anders, als das aus dem Lacton bereitete und das von E. Fischer und J. Max beschriebene. Es begann bei etwa 70° zu sintern, färbte sich rot und begann bei 140° unter lebhafter Gasentwickelung zu zerfließen; bei 170° ließ die Gasentwickelung (nicht völlig) nach und es entstand eine klare, dunkelrotbraune Schmelze.

Zur Charakterisierung wurde das mittels Thionylchlorid bereitete Chlorid in den Ester und das Anilid übergeführt.

Als das aus 5 M-M. Benzoylphenylalanin (1,35 g) bereitete Chlorid mit 10 ccm absolutem Alkohol übergossen wurde, erwärmte sich die Masse stark. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die alkoholische Lösung auf dem Dampfbad kurze Zeit gekocht und dann wie bei der Darstellung des Benzoylalaninesters[1]) aufgearbeitet. Der rohe Ester schmolz bei 85° bis 86,5°; nach dem Umkristallisieren aus 40-volumprozent. Alkohol schmolz der Ester (feine, weiße Nadeln) bei 89,5°, sein Gemisch mit reinem Benzoylphenylalaninester anderer Herkunft bei 90°.

Zur Überführung ins Anilid wurde das aus 5 M-M. Benzoylphenylalanin (1,35 g) bereitete Chlorid mit einer Lösung von 15 M-M. Anilin (1,4 g) in 10 ccm natriumtrockenem Äther versetzt und 20 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt. Aufarbeitung wie beim analogen Versuch mit Benzoylalanylchlorid.[2]) Das rohe, citronengelbe Anilid schmolz bei 209° bis 211° zu einer rotbraunen, klaren Flüssigkeit; nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz es (weiße Nadeln) bei 232°—233° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit; sein Gemisch mit reinem Benzoylphenylalanylanilid anderer Herkunft zeigte denselben Schmelzpunkt.

Benzoylphenylalanylglycin,

$C_6H_5.CO—NH.\underset{\displaystyle CH_2.C_6H_5}{\underset{|}{CH}}.CO—NH.CH_2.CO_2H$; $C_{18}H_{18}O_4N_2 = 326{,}2$.

1. Darstellung durch Zusammenschmelzen von Glykokoll mit dem Lacton des Benzoylphenylalanins.

13,9 M-M. Benzoylphenylalaninlacton (3,5 g) wurde mit 17,4 M-M. Glykokoll (1,31 g; 25 % Überschuß) innig verrieben,

[1]) Dies. Journ. [2] 81, 487 (1910). [2]) Das. 81, 492 (1910).

in dünner Schicht in einem Erlenmeyerkolben ausgebreitet und unter Chlorcalciumverschluß im Ölbad erwärmt. Bei etwa 130° (Badtemperatur) löste sich der größte Teil des Glykokolls im geschmolzenen Lacton auf. Nach 20 Minuten erstarrte die Schmelze zu gelblich braunen Kristallkrusten. Da die Masse sich allmählich immer dunkler färbte, so wurde das Erhitzen nach 30 Minuten unterbrochen. Der zerkleinerte Kolbeninhalt wurde zur Entfernung des etwa noch unveränderten Lactons und Glykokolls zweimal mit trockenem Äther ausgekocht und dann mit 40° warmem Wasser in der Reibschale verrieben und filtriert. Der ungelöste Rückstand, das rohe Benzoylphenylalanylglycin, wog nach dem Trocknen 2,13 g; d. i. 46 % der theoretischen Menge. Dieses Rohprodukt vom Schmelzpunkt 225° gab bei zweimaligem Umkristallisieren aus 50-volumprozent. Alkohol wetzsteinförmige, farblose Kristalle, die bei 220° weich wurden; bei 230° wurde die Masse unter Gasentwickelung gelb und bei 239°—242° klar (tiefgelb).

0,5632 g Substanz verbrauchten 17,53 ccm 0,1-fach normaler Natronlauge (Indikator: Phenolphtaleïn).

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4N_2$:	Gefunden:
Mol.-Gew.:	326,2	321,3.

Bessere Ausbeuten liefert die folgende Darstellungsmethode.

2. Darstellung durch Kuppelung des Benzoylphenylalaninlactons mit Glykokoll in alkalischer Wasser-Aceton-Lösung.

Eine Lösung von 13,9 M-M. Benzoylphenylalaninlacton (3,5 g) in 5 ccm Aceton wurde in eine Lösung von 17,4 M-M. Glykokoll (25 % Überschuß; 1,31 g) und 26,1 M-M. Natriumhydroxyd (50 % Überschuß; 1,05 g) in 20 ccm Wasser eingetragen. Die Lösung blieb beim Schütteln zunächst klar, trübte sich aber bald infolge schnell zunehmender Ausscheidung eines Niederschlages. Nach 45 Minuten erstarrte die ganze Masse zu einem gelblichen, wasserlöslichen, aschehaltigen Kristallbrei (vielleicht das Natriumsalz des Benzoylphenylalanylglycins). Daher wurde der Kristallbrei mit 50 ccm warmem Wasser geschüttelt und die vom Ungelösten (etwa 0,25 g aschefreie Substanz) abfiltrierte Lösung bei 0° unter Schütteln mit 6 ccm etwa 5-fach normaler Salzsäure angesäuert.

Das Benzoyldipeptid schied sich zum größten Teil in weißen, teigigen Klumpen aus, die erst im Lauf von etwa 12 Stunden vollständig hart wurden; ein kleiner Teil fiel in schneeweißen, feinen Kristallen aus. Ausbeute: 3,8 g = 83 % der theoretischen Menge. Das Rohprodukt schmolz bei 204° zu einer trüben, gelblichen Flüssigkeit, in der die Gasbläschen nur langsam emporstiegen; bei 215° entstand eine klare, rotbraune Schmelze ohne Gasentwickelung.

Benzoylphenylalanylglycin löst sich in heißem Alkohol ziemlich leicht, in Aceton recht schwer, in siedendem Benzol, Xylol und Wasser nur in Spuren, in Äther und Ligroin gar nicht. Daher wurde 3 g des Benzoyldipeptids aus 85 ccm 50-volumprozentigem Alkohol umkristallisiert: farblose, zweispitzige, schlanke, wetzsteinähnliche Kristalle, die bei etwa 185° weich wurden; bei 230° begann in der Masse lebhafte Gasentwickelung, aber erst bei 240°—242° entstand eine klare, hellgelbe Schmelze. Bei weiterem Umkristallisieren änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr.

0,3126 g Substanz gaben 0,7644 g CO_2 und 0,1574 g H_2O.

0,2671 g Substanz gaben 20,08 ccm N bei 21,4° und 736,4 mm.

0,5176 g Substanz verbrauchten 16,17 ccm 0,1-fach normale Natronlauge (Indikator: Phenolphtaleïn).

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4N_2$:	Gefunden:
C	66,22	66,69 %
H	5,56	5,63 „
N	8,61	8,23 „
Mol.-Gew.:	326,2	320,1.

Daß diese Analysenergebnisse nicht so ganz nach Wunsch mit den berechneten Werten übereinstimmen, hat seinen Grund vielleicht in einer wahrscheinlich schwer entfernbaren Verunreinigung der analysierten Substanz mit wenig Benzoylphenylalanin.

Über die elektrochemische Umwandlung von Manganaten in Permanganate;[1])

von

K. Brand und **J. E. Ramsbottom.**

Die Salze der Übermangansäure — vor allem das Kaliumpermanganat — sind sowohl in der chemischen Technik, als auch beim wissenschaftlichen Arbeiten sehr geschätzte und häufig angewandte Oxydationsmittel. Wegen seiner desinfizierenden Eigenschaften findet Kaliumpermanganat außerdem medicinische Anwendung. In England gibt man für diese Zwecke dem Natriumpermanganat den Vorzug, welches in sehr konzentrierten Lösungen — Natriumpermanganat ist im Gegensatz zum Kaliumpermanganat sehr leicht löslich in Wasser — dispensiert wird. Diese Dispensationsform des Natriummanganats dürfte übrigens die Handhabung des geschätzten Desinfektionsmittels seitens der Ärzte und Laien wesentlich erleichtern.

Als Ausgangsmaterial für die Alkalipermanganate dienen die entsprechenden Alkalimanganate, welche entweder auf chemischen, oder aber auf elektrochemischen Wege in jene übergeführt werden können. Rein chemisch gelingt diese Umwandlung der Manganate durch Sättigen ihrer Lösung mit Kohlensäure oder aber mit Chlor. Beim Arbeiten mit Kohlensäure vollzieht sich folgende Umsetzung:[2])

$$3\,K_2MnO_4 + 2\,CO_2 \longrightarrow 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 2\,K_2CO_3.$$

Es werden also nur $^2/_3$ des angewandten Manganats in Permanganat übergeführt, während $^1/_3$ in Braunstein verwandelt

---

[1]) Unsere Arbeit lag in der Hauptsache im Manuskript schon fertig vor, als **Askenasy** und **Klonowsky** im letzten Hefte der Z. f. Elektrochem. (1910, S. 170) Mitteilung über den gleichen Gegenstand machten. Wir halten trotz dieser Veröffentlichung eine Publikation unserer Versuche für angebracht, da wir zum Teil unter anderen Versuchsbedingungen als die genannten Herren arbeiteten. Eine weitere Vervollständigung unserer Untersuchung behalten wir uns vor.

[2]) S. **Dammer**, Handb. der anorgan. Chemie.

wird. Da beispielsweise das Kaliummanganat durch Verschmelzen von Braunstein mit Kaliumhydroxyd nach folgender Gleichung entsteht:

$$3\,MnO_2 + 6\,KOH + 3\,O \longrightarrow 3\,K_2MnO_4 + 3\,H_2O,$$

so wird bei der Permanganatgewinnung aus Manganat durch Einleiten von Kohlensäure $^1/_3$ des aufgeschlossenen Braunsteins zurückgewonnen. Obendrein geht das bei der Umwandlung von Kaliummanganat in Kaliumpermanganat entstehende Kaliumhydroxyd als solches verloren, da es Kohlensäure bindet. Das Verfahren ist also recht unrentabel.

Leitet man Chlor — Chlor kann auch durch Brom ersetzt werden — in eine Kaliummanganatlösung ein, so findet folgende Umsetzung statt:

$$2\,K_2MnO_4 + Cl_2 \longrightarrow 2\,KCl + 2\,KMnO_4.$$

Wenn bei dieser Methode auch die gesamte Menge des aufgeschlossenen Braunsteins in Kaliumpermanganat übergeht, so hat sie doch den Nachteil, daß nebenbei Kaliumchlorid[1]) entsteht, also eine Verbindungsform des in den Prozeß eingeführten Kaliumhydroxyds, die eine Regeneration desselben mit Kalk unmöglich macht.

Diesen älteren chemischen Permanganatdarstellungsverfahren reihen sich die jetzt in der Technik vielfach angewandten elektrochemischen Methoden an. Wenn auch die ersten Nachrichten über die anodische Oxydation der Manganate bis zum Jahre 1884 zurückreichen, so sind andere als Patentangaben in der Literatur über diesen Gegenstand nicht zu finden. Unsere Kenntnis von diesem interessanten Prozesse fußt also nur auf dem Inhalt der Patentschriften. Im folgenden seien die wichtigsten Angaben über die elektrochemische Permanganatgewinnung mitgeteilt, soweit sie im Chem. Centralblatte referiert sind.

Die erste Fabrik, die sich die elektrochemische Umwandlung von Manganaten in Permanganate patentamtlich schützen ließ, war die chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering. Nach den Angaben des D. R. P. 28782 (1884)[2]) werden die Elektroden durch eine poröse Scheidewand von einander ge-

[1]) Nebenher entstehen wohl auch KOCl bzw. $KClO_3$.

[2]) Vergl. Ber. Ref. S. 451 vom Jahre 1884.

trennt und der Kathodenraum mit Wasser, der Anodenraum hingegen mit der alkalischen Manganatlauge beschickt. Das an der Anode gebildete Kaliumpermanganat fällt im Verlaufe der Elektrolyse aus, während sich im Kathodenraum Kalilauge anreichert.

Um die Gewinnung von festem Kaliumpermanganat kontinuierlich zu gestalten, haben die Salzbergwerke Neu-Staßfurt dieses Verfahren etwas modifiziert und auf diese Änderung den Schutz des D. R. P. 101710[1]) (1898) erhalten. Bei diesem Verfahren reichert man den Gehalt der Anodenflüssigkeit an Kaliumpermanganat und Kalilauge durch fortgesetzten Zusatz von fester Kaliummanganatschmelze im Verlaufe der Elektrolyse so an, daß sich das in konzentrierter Kalilauge fast unlösliche Kaliumpermanganat in fester Form abscheidet. Zur Erreichung dieses Effekts werden siebartige Gefäße, die mit fester Manganatschmelze gefüllt sind, in die Anodenkammer gehängt. In dem Maße, wie Kaliummanganat durch Oxydation aus der Anodenlösung verschwindet, wird die Schmelze von dieser ausgelaugt. Hat sich eine genügende Menge festen Kaliumpermanganats abgeschieden, so wird dieses durch eine geeignete Vorrichtung am Boden des Anodenraums entfernt, ohne die Elektrolyse zu unterbrechen. Wir kommen später nochmals auf dieses Verfahren zu sprechen.

Im D. R. P. 145368 (1901)[2]) wird der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron ein Verfahren zur Darstellung der Permanganate der Erdalkali-, Erd- und Schwermetalle unter gleichzeitiger Gewinnung von Alkalilauge, Wasserstoff, Sauerstoff bzw. Chlor geschützt. Die Gewinnung von Calciumpermanganat gestaltet sich beispielsweise folgendermaßen. Der durch ein Diaphragma vom Anodenraum getrennte Kathodenraum wird mit verdünnter Kalilauge beschickt. In den Anodenraum bringt man eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat, die man durch eingehängte Siebtöpfe mit festem Kaliumpermanganat auf ihrem Sättigungsgrad erhält. Bei der Elektrolyse wandern die Kaliumionen in den Kathodenraum,

---

[1]) Z. f. angew. Chem. 1899, S. 255; C.-Bl. 1899, I, S. 1117; Z. f. Elektrochem. 5, 443 (1898/99); J. d. Elektrochem. 6, 356 (1899).

[2]) C.-Bl. 1903, II, S. 1097; Z. f. angew. Chem. 1903, S. 1063.

wo sie nach ihrer Entladung an der Kathode mit dem Lösungswasser Kalilauge und Wasserstoff liefern. Die an der Anode entstehende freie Übermangansäure wird fortgesetzt durch Zufügen von aufgeschlämmten Calciumhydroxyd neutralisiert.

$$4K^{\cdot} + 4MnO_4' + 4\ominus + 4\oplus \longrightarrow 4K + 4MnO_4$$

$$4K + 4H_2O \longrightarrow 4KOH + 2H_2; \quad 4MnO_4 + 2H_2O \longrightarrow 4HMnO_4 + O_2$$

$$4HMnO_4 + 2Ca(OH)_2 \longrightarrow 4H_2O + 2Ca(MnO_4)_2.$$

Bei richtig geleitetem Calciumhydroxydzusatz soll ein Verschlammen des Diaphragmas nicht zu befürchten sein. Hat sich die Anodenflüssigkeit genügend mit Calciumpermanganat angereichert, so unterbricht man die Elektrolyse und trennt noch vorhandenes Kaliumpermanganat durch Umkristallisieren vom Calciumpermanganat. An Stelle des Calciumhydroxyds kann man auch Calciumchlorid, an Stelle der Kalilauge im Kathodenraum Kaliumchlorid anwenden. In diesem Falle entsteht an der Anode Chlor als Nebenprodukt. Das Kaliumpermanganat soll auch durch Kaliummanganat zu ersetzen sein.

Die Gewinnung von Manganaten und Permanganaten aus Braunstein in einer Operation wurde Dieffenbach im D.R.P. Nr. 195323 [1]) geschützt. Läßt man auf Kaliummanganat Wasser einwirken, so findet Zersetzung desselben in Kaliumpermanganat und Braunstein im Sinne folgender Gleichung statt:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH.$$

Wie Dieffenbach fand, ist diese Reaktion umkehrbar. Erhitzt man daher Braunstein — am besten Braunstein in hydratisierter Form — mit Kalium- oder Natriumpermanganat in Gegenwart von konzentrierter Kali- oder Natronlauge, so findet Bildung von Kalium- bzw. Natriummanganat statt. Da bei dem langsamen Verlauf dieser Reaktion das Kaliumpermanganat auch mit Kalilauge unter Sauerstoffentwicklung in Kaliummanganat übergeht, so sorgt man dafür, daß stets nur eine geringe Menge derselben vorhanden ist, fügt es also der Mischung von Braunstein und Kalilauge allmählich zu. Den gleichen Effekt erzielt man auch, wenn man nicht direkt von Kaliumpermanganat ausgeht, sondern dieses in dem Maße, wie es nötig ist, durch Elektrolyse aus Kaliummanganat erzeugt. Man elektrolysiert beispielsweise eine heiße Mischung von

[1]) C.-Bl. 1908, I, S. 1110.

30—40 prozent. Kalilauge, Braunstein und wenig Kaliummanganat unter kräftigem Umrühren. Das Kaliummanganat geht in Permanganat über, welches unter Rückbildung des ersteren den Braunstein in Kaliummanganat überführt. Das auf diese Weise verbrauchte Kaliumpermanganat wird von dem elektrischen Strom regeneriert. Ist aller Braunstein verschwunden, so geht bei genügend lange dauernder Elektrolyse das gesamte Kaliummanganat in Kaliumpermanganat über. Die Reaktion zwischen Braunstein und Kalilauge kann auch durch Kaliumferricyanid eingeleitet werden. Dieses geht hierbei in Kaliumferrocyanid über, das vom Strom wiederum in Kaliumferricyanid verwandelt wird. In dem Maße, wie sich die Anodenflüssigkeit an Kaliummanganat bzw. Kaliumpermanganat anreichert, überwiegt dessen Wirkung über die des Kaliumferricyanids.

Im D.R.P. 105008 (1898)[1]) beschreibt Deissler einen Apparat, der ohne Anwendung eines Diaphragmas die Gewinnung von Kaliumpermanganat aus Kaliummanganat gestattet. Die Anordnung ist hier so getroffen, daß die Anoden- und Kathodenflüssigkeit auf Grund ihres verschiedenen spez. Gewichts von einander getrennt werden.

Der Vollständigkeit halber sei hier auch noch auf die Überführung von Manganaten in Permanganate mit Hilfe von Ozon hingewiesen, welche von den Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld im D.R.P. 118232 (1901)[2]) beschrieben wurde:

$$2K_2MnO_4 + O_3 + H_2O \longrightarrow 2KMnO_4 + 2KOH + O_2.$$

Die Darstellung von Kaliumpermanganat durch Elektrolyse von Kalilauge unter Verwendung manganhaltiger Anoden[3]) dürfte für die Technik nicht in Betracht kommen.

Die folgende Arbeit wurde ausgeführt, um einen Einblick in den Verlauf der anodischen Oxydation von Alkalimanganaten zu gewinnen.

---

[1]) Jahrb. d. Elektroch. 6, 357 (1899).

[2]) C.-Bl. 1901, I, S. 600; Z. f. angew. Chem. 1901, S. 255.

[3]) Vergl. Lorenz, Ztschr. anorg. Chem. 12, 293; Griner, D.R.P. 125060 (1901); C.-Bl. 1901, II, S. 1184; Z. f. angew. Chem. 1901, S. 1189.

Experimenteller Teil.

A. Herstellung der Manganate.

Manganate erhält man beim Verschmelzen von Braunstein mit Alkalihydroxyden in Gegenwart eines Oxydationsmittels, wie Salpeter oder Alkalichlorat. Die Reaktion vollzieht sich entsprechend folgenden Gleichungen:

$$2KOH + MnO_2 + KNO_3 \longrightarrow H_2O + H_2MnO_4 + KNO_2,$$
$$6KOH + 3MnO_2 + KClO_3 \longrightarrow 3H_2O + 3K_2MnO_4 + 3KCl.$$

Bei diesen beiden Reaktionen entstehen also nebenher Kaliumchlorid bzw. Kaliumnitrit. Bei der Umwandlung der Manganate auf chemischem Wege stören die genannten Nebenprodukte nicht im mindesten. Anders liegen die Verhältnisse aber bei der elektrochemischen Oxydation von Manganaten zu Permanganaten. Hier nehmen die Nitrite und Chloride an der Elektrolyse Teil. Bei Anwendung von unangreifbaren Elektroden geben die Chloride nur zur Bildung von Nebenprodukten (Chloraten usw.) Anlaß. Bei Verwendung von Nickel- oder Eisenelektroden aber kann die Anwesenheit von Cl- bzw. NO_2-Ionen veranlassen, daß diese Anoden mehr oder weniger stark angegriffen werden. Für die Herstellung von Permanganaten auf elektrochemischem Wege sind also derart hergestellte Manganatschmelzen nicht zweckdienlich. Nun tritt auch unter dem Einfluß von Luftsauerstoff beim Verschmelzen von Braunstein mit Alkalihydroxyden die Bildung von Manganaten ein:

$$4KOH + 2MnO_2 + O_2 \longrightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O,$$

ohne daß hierbei unbequeme Nebenprodukte entstehen. Das solchermaßen hergestellte Manganat ist also für die elektrochemische Permanganatgewinnung geeignet. Wir haben eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Versuchsbedingungen zu ermitteln, unter denen günstige Ausbeuten an Manganat erhalten werden. Da inzwischen von anderer Seite[1]) ebenfalls Versuche in dieser Richtung veröffentlicht worden sind, die sich sehr eingehend mit den bei der Manganatschmelze obwaltenden Verhältnissen beschäftigen, so verzichten wir darauf,

---

[1]) P. Askenasy u. S. Klonowsky, Z. f. Elektroch. **16**, 104 bis 115 (1910); O. Sackur, Ber. **43**, 381—388 (1910).

unsere Versuche zu veröffentlichen. Zur Herstellung der für die folgenden Versuche benutzten Manganatlösungen wurden 40 g Braunstein und 60 g Kaliumhydroxyd mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dieser über freier Flamme in einer eisernen Bratpfanne bis zur vollständigen Trockne erwärmt. Dann wurde die Masse pulverisiert und 2 Stunden lang unter ständigem Umrühren auf Dunkelrotglut erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit 700 ccm Wasser übergossen, längere Zeit kräftig in einer Flasche mit Glasstopfen durchgeschüttelt und schließlich eine Zeit lang zum Absetzen bei Seite gestellt. Die fast klare Lösung wurde dann abgegossen und zur Elektrolyse verwandt.

Die grüne Farbe der Lösung besaß einen schwach blauen Ton, ein Zeichen dafür, daß ein geringer Teil des Kaliummanganats bereits in Permanganat übergegangen war. Die Zusammensetzung der Lösung war folgende: 5,86 % K_2MnO_4 und 5,5 % KOH.

Bei diesen Zahlen ist die geringe Menge Permanganat mit als Manganat gerechnet worden. In Summa erhielten wir also bei der Schmelze: 41,02 g Kaliummanganat.

Da 40 g Braunstein 90,5 g Kaliummanganat und 60 g Kaliumhydroxyd 105,5 g Kaliummanganat liefern sollen, so beträgt die Ausbeute auf Braunstein berechnet 45,3 %, auf Kaliumhydroxyd berechnet dagegen 38,9 %. Die Ermittelung des Kaliummanganatgehaltes der Lösung geschah durch Zusatz einer abgemessenen überschüssigen Menge n/10-Oxalsäure zu einem aliquoten Teil der Manganatlösung, Ansäuern mit Schwefelsäure und Rücktitration der unverbrauchten Oxalsäure mit n/10-Kaliumpermanganatlösung nach dem Erhitzen.

Die Bestimmung des Kaliumhydroxydgehaltes führten wir so aus, daß wir mit Hilfe von neutraler Wasserstoffsuperoxydlösung das Kaliummanganat reduzierten und dann nach Zusatz von Phenolphtalein den Alkaligehalt mit n-Schwefelsäure in der Siedehitze ermittelten. Der dem Kaliummanganat entsprechende Anteil des in der Lösung enthaltenen Kaliumhydroxyds wurde von dem erhaltenen Werte in Abrechnung gebracht.

Wie gesagt, ist in den erhaltenen Lösungen schon ein geringer Teil des Kaliummanganats in Kaliumpermanganat

übergegangen. Diese Zersetzung des Kaliummanganats läßt sich ganz vermeiden, wenn man zur Schmelze etwas mehr Kaliumhydroxyd auf die gleiche Menge Braunstein nimmt und sie mit weniger Wasser auslaugt. Man erhält so an Kaliumhydroxyd reichere, aber auch beständigere Lösungen. Wandten wir z. B. zum Auslaugen einer aus 30 g Braunstein und 60 g Kaliumhydroxyd erhaltenen Schmelze 400 ccm Wasser an, so erhielten wir eine rein grüne Lösung, welche 4% Kaliummanganat und 14% Kaliumhydroxyd enthielt. Bei der rasch ausgeführten spektroskopischen Untersuchung einer sehr dünnen Schicht dieser Lösung ließ sich Kaliumpermanganat nicht nachweisen. Beim Eindampfen derselben konnten wir festes K_2MnO_4 erhalten. Wir haben diese Lösung für einige Versuche angewandt.

Natriummanganat erhielten wir in analoger Weise durch Verschmelzen von Braunstein mit Natriumhydroxyd.

B. Oxydation von Kaliummanganat zu Kaliumpermanganat.

Als Bad diente für die im folgenden beschriebenen Versuche ein schlanker Glasstutzen, in dem sich eine Tonzelle zur Aufnahme der Anodenflüssigkeit befand. Die Nickeldrahtnetzkathode und die Kathodenflüssigkeit fanden in dem Raum zwischen Tonzelle und Stutzenwandung Platz. Die Anodentonzelle wurde mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Die eine Öffnung des Stopfens nahm die Anodenzuführung auf, in der zweiten wurde das Gasableitungsrohr untergebracht und durch die dritte wurde ein Rührer mit Quecksilberverschluß in die Anodenzelle eingeführt. Der Fortschritt der Oxydation des Kaliummanganats wurde anfangs gasometrisch und titrimetrisch, später nur noch gasometrisch verfolgt. Die aus der Anodenzelle unbenutzt entweichende Sauerstoffmenge wurde also mit der in derselben Zeit in einem Öttelschen Knallgasvoltameter entwickelten Knallgasmenge verglichen. Außer der Elektrolysierzelle und dem Knallgasvoltameter wurden noch ein Regulierwiderstand und ein genaues Ampèremeter in den Stromkreis eingeschaltet. Ein empfindliches Voltmeter befand sich im Nebenschluß und diente zum Messen der Klemmenspannung. Die Versuche wurden mit

wenigen Ausnahmen, die bei höherer Temperatur angestellt wurden, aber außer schöner ausgebildeten $KMnO_4$-Kristallen nichts Besonderes ergaben, bei gewöhnlicher Temperatur (18° bis 20°) ausgeführt. Bei den ersten Versuchen ermittelten wir auch den zeitlichen Verlust der Anodenflüssigkeit bzw. die zeitliche Zunahme der Kathodenflüssigkeit an Alkali. Später beschränkten wir uns auf die Feststellung der Gesamtalkalizunahme der Kathodenlauge. Als Anodenmaterial fanden Nickel, Eisen und in einigen besonderen Fällen auch Platin Verwendung.

I. Einfluß des Rührens auf den Verlauf der anodischen Oxydation des Kaliummanganats.

Es war von vornherein zu erwarten, daß kräftige Durchmischung der Anodenlauge günstig auf die Stromausbeuten wirken würde. Da aber andererseits die Verwendung eines Rührers mit Quecksilberverschluß immer eine gewisse Unbequemlichkeit in sich birgt, so stellten wir erst durch die folgenden Versuche fest, daß die erhöhte Komplikation der Apparatur wirklich im Verhältnis zur Verbesserung der Versuchsergebnisse steht.

Bei den folgenden Versuchen diente eine 4% Kaliummanganat und 14% Kaliumhydroxyd haltende Lösung als Anodenflüssigkeit. Die Kathodenflüssigkeit war eine 2,2-prozent. Kaliumhydroxydlösung. Anode und Kathode bestanden durchweg aus Nickeldrahtnetz.

a) Versuche ohne Rührer.

1. Menge der Anodenflüssigkeit: 270 ccm.
Menge der Kathodenflüssigkeit: 550 ccm.
Einseitige Anodenoberfläche: 200 qcm; Stromstärke: 2,5 A.; Stromdichte: 0,0125 A./qcm.

ccm Knallgas	ccm O_2	ccm des unbenutzten Anoden-O_2	% Stromausbeute
200	66,6	4,0	94
200	66,6	6,2	90,7
200	66,6	14,8	77,8
200	66,6	24,0	64,0
200	66,6	35,8	46,3
200	66,6	50,4	24,4
200	66,6	59,0	11,5
200	66,6	63,0	5,5
200	66,6	66,6	0
1800	600	324	46%

Die Gesamtstromausbeute beträgt also bei diesem Versuche 46 %, falls man die letzte Messung, bei der aller Sauerstoff unbenutzt entweicht,' mitrechnet. Sieht man diese Messung nur als Kontrolle für das Ende der Oxydation an und berücksichtigt man sie bei der Ausbeuteberechnung nicht, so beträgt die Gesamtstromausbeute: 51,4 %.

2. Menge der Anodenflüssigkeit: 120 ccm.
Menge der Kathodenflüssigkeit: 300 ccm.
Einseitige Anodenoberfläche: 120 qcm; Stromstärke: 1 A.

Stromdichte: 0,0083 A./qcm.

ccm Knallgas	ccm O_2	ccm des unbenutzten Anoden-O_2	% Stromausbeute
200	66,6	2	97
200	66,6	26,5	61,7
200	66,6	55,5	16,6
200	66,6	66,6	0
800	266,4	150,6	43,6

Die Gesamtstromausbeute beträgt bei diesem Versuche:

a) bei Berücksichtigung der letzten Messung: 43,6 %
b) ohne „ „ „ „ 53,1 %.

3. Menge der Anodenflüssigkeit: 150 ccm.
Sonst genau so wie bei Versuch 2. Stromstärke: 2,5 A.

Stromdichte: 0,0208 A./qcm.

ccm Knallgas	ccm O_2	ccm des unbenutzten Anoden-O_2	% Stromausbeute
200	66,6	4,2	93,7
200	66,6	22,5	66,6
200	66,6	26,8	59,8
200	66,6	58,8	11,8
200	66,6	61,8	7,3
200	66,6	66,6	0
1200	400	240,7	39,9

Bei diesem Versuche beträgt die Stromausbeute:

a) bei Berücksichtigung der letzten Messung: 39,9 %
b) ohne „ „ „ „ 47,8 %.

b) Versuch mit Rührer.

4. Menge der Anodenflüssigkeit: 270 ccm.
Menge der Kathodenflüssigkeit: 550 ccm.
Einseitige Anodenoberfläche: 200 qcm; Stromstärke: 2,5 A.
Stromdichte: 0,0125 A./qcm.

ccm Knallgas	ccm O_2	ccm des unbenutzten Anoden-O_2	% Stromausbeute
200	66,6	0	100
200	66,6	0	100
200	66,6	0	100
200	66,6	0	100
200	66,6	44,6	33
200	66,6	66,6	0
1200	400	111,2	72,2

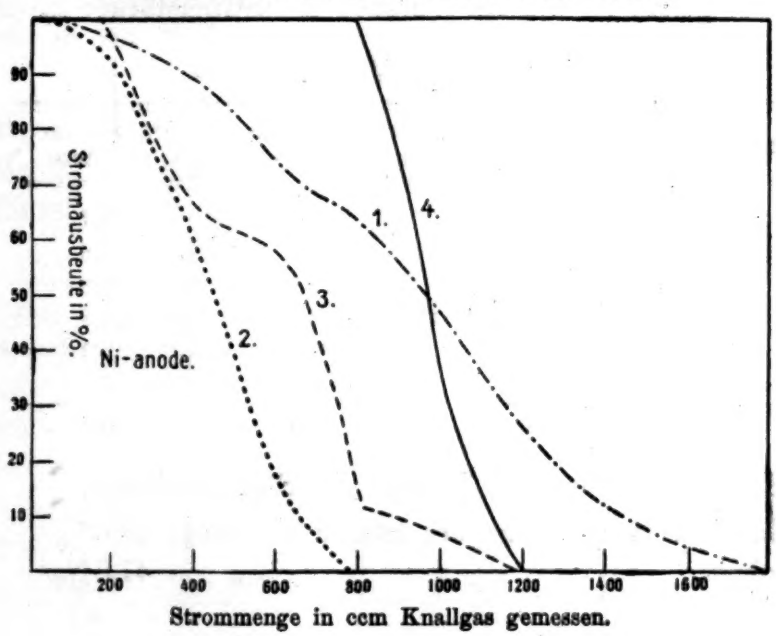
Bei diesem Versuche beträgt die Stromausbeute:

a) bei Berücksichtigung der letzten Messung: 72,2 %
b) ohne „ „ „ „ 86,6 %.

Tafel 1.

Folgende Kurven geben die erhaltenen Resultate wieder:

Einfluß des Rührens auf die Stromausbeute.



Die Versuche zeigen deutlich, daß eine gute Durchmischung der Anodenflüssigkeit während der Elektrolyse durchaus nötig ist, um einigermaßen einwandsfreie Resultate zu erhalten. Bei den Versuchen ohne Rührer wird von Beginn der Elektrolyse an ein nicht unbeträchtlicher Teil des Stromes zur Bildung von gasförmigem Sauerstoff verwandt, und zwar in dem Maße, wie die Oxydation fortschreitet, in einem um so größeren Umfange. Die Stromausbeutekurven 1 und 3 dieser Versuche nähern sich daher ganz allmählich der Abzissenachse. Die geringen Stromausbeuten haben bei diesen Versuchen ihren Grund darin, daß an der Anode mehr Manganat in Permanganat übergeführt wird, als durch Diffusion in die Anodennähe gebracht werden kann. Der Strom findet deshalb teilweise zur Bildung von gasförmigem Sauerstoff Verwendung. In dieser Verarmung der Anodenlösung an Manganat in der Anodennähe dürften auch die vielen Unregelmäßigkeiten der Stromausbeutekurven 1 und 3 ihren Grund haben. Unterstützt man die Diffusion von Manganat nach der Anode durch Rühren der Anodenflüssigkeit, so bilden sich Verarmungserscheinungen an Manganat in der Anodennähe nicht oder nur in geringem Umfange aus, wie aus dem Versuch 4 bzw. Kurve 4 deutlich hervorgeht. Die Stromausbeute hält sich bei diesem Versuch während des größten Teiles der Elektrolyse auf 100 %; fast die gesamte Strommenge dient also der Umwandlung von Manganat- in Permanganationen. Demgemäß verläuft die Kurve 4 lange Zeit der Abzcissenachse parallel, um sich dann ganz steil abfallend, fast parallel der Ordinate, der Abszissenachse zu nähern. Nicht ganz so günstig wie intensives Durchmischen der Anodenflüssigkeit wirkt Verminderung der Stromdichte. Hier werden an der Anode in der Zeiteinheit weniger Manganat-Ionen in Permanganat-Ionen verwandelt; deshalb reicht die Diffusion des Manganats beinahe zur Ergänzung des an der Anode in Permanganat umgewandelten aus. Die Stromverluste sind daher auch nur gering und die Kurve 2 zeigt einen der Kurve 4 ähnlichen Verlauf. Nebenbei sei gesagt, daß selbstverständlich, namentlich gegen Ende der Elektrolyse, wenn also schon die größte Menge Kaliummanganat in Permanganat verwandelt worden ist und die Konzentration des ersteren also sehr gering ist,

auch die Rührgeschwindigkeit auf den Oxydationsverlauf von Einfluß ist. Genaue Versuche in dieser Richtung anzustellen, verbot uns der Mangel an geeigneten Apparaten.

II. Elektrochemische Oxydation des Kaliummanganats an Nickelanoden unter Benutzung verschieden hoher Anodenstromdichten.

Die folgenden Versuche wurden unternommen, um festzustellen, bis zu welcher Höhe man die Anodenstromdichte bei der Kaliummanganatoxydation steigern kann, ohne nennenswerte Stromverluste durch Sauerstoffentwicklung befürchten zu müssen. Bei diesen Versuchen wurde die Anodenlösung kräftig gerührt. Angewandt wurden Kaliummanganatlösungen, welche beim Auslaugen der Maganatschmelze in der Seite 342 angegebenen Weise erhalten wurden. Sie enthielten 5,8 % K_2MnO_4 und 5,5 % KOH, doch war ein geringer Teil des Maganats bereits in Permanganat übergegangen, was schon die — allerdings geringe — blaue Nuance der grünen Lösung andeutete. Der wirkliche Manganatgehalt erreicht also den Betrag von 5,8 % nicht ganz. Als Kathodenlösung diente eine etwa 2prozent. Kalilauge. Ihr Gehalt an KOH wurde zu Beginn und am Schluß der Elektrolyse durch Titration ermittelt. Die Anode und Kathode bestanden in allen Fällen aus Nickeldrahtnetz.

Versuch 1.

Menge der Anodenflüssigkeit: 250 ccm.
Menge der Kathodenflüssigkeit: 250 ccm.

Stromstärke: 1 A. Stromdichte: 0,005 A./qcm.

Knallgasmenge in ccm	ccm O_2	ccm unverbraucht aus der Anodenz. entw. O_2	% Stromausbeute	Klemmenspannung
50	16,6	0	100	2,08 Volt
50	16,6	0	100	2,08
50	16,6	0	100	2,07
50	16,6	0	100	2,07

Knallgas-menge in ccm	ccm O_2	ccm unverbraucht aus der Anodenz. entw. O_2	% Strom-ausbeute	Klemmen-spannung
50	16,6	0	100	2,07 Volt
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,10
50	16,6	0	100	2,07
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,07
50	16,6	0	100	2,10
50	16,6	0	100	2,11
50	16,6	2,0	88	2,11
50	16,6	3,2	80,8	2,10
50	16,6	4,8	71,2	2,09
50	16,6	6,0	64	2,09
50	16,6	7,8	53,2	2,08
50	16,6	10,0	40	2,08
50	16,6	12,2	26,8	2,08
50	16,6	14,8	11,2	2,08
50	16,6	16,6	0	2,08
1150	383,3	77,4	79,8	—

Die Stromausbeute betrug also bei diesem Versuche: 79,8 (83,4) %.

KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit am Schluß der Elektrolyse	8,53 g
KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit zu Beginn der Elektrolyse	6,62 g
KOH-Zunahme der Kathodenflüssigkeit . . .	1,91 g

Versuch 2.

Genau die gleichen Versuchsbedingungen wie beim vorhergehenden Versuche; doch war die Rührgeschwindigkeit bedeutend größer wie bei Versuch 1.

Stromstärke: 1 A. Stromdichte: 0,005 A./qcm.

Knallgasmenge in ccm	ccm O_2	ccm unverbraucht aus der Anodenz. entw. O_2	% Stromausbeute	Klemmenspannung
50	16,6	0	100	2,07 Volt
50	16,6	0	100	2,07
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,06
50	16,6	0	100	2,07
50	16,6	0	100	2,07
50	16,6	0	100	2,10
50	16,6	2,8	83,2	2,25
50	16,6	14,2	14,8	2,26
50	16,6	16,6	0	2,28
900	300	33,6	88,8	—

Die Stromausbeute beträgt bei diesem Versuche also: 88,8 (94) %.

KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit am Schluß der Elektrolyse	7,77 g
KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit zu Beginn der Elektrolyse	5,97 g
KOH-Zunahme der Kathodenflüssigkeit . . .	1,80 g

Versuch 3.

Menge der Anodenflüssigkeit: 250 ccm.
Menge der Kathodenflüssigkeit: 250 ccm.
Stromstärke: 2,5 A. Stromdichte: 0,0125 A./qcm.

Knallgasmenge in ccm	ccm O_2	ccm unverbraucht aus der Anodens. entw. O_2	% Stromausbeute	Klemmenspannung
50	16,6	0	100	2,77 Volt
50	16,6	0	100	2,82
50	16,6	0	100	2,82
50	16,6	0	100	2,82
50	16,6	0	100	2,79
50	16,6	0	100	2,84
50	16,6	0	100	2,83
50	16,6	0	100	2,83
50	16,6	0	100	2,77
50	16,6	0	100	2,77
50	16,6	0	100	2,80
50	16,6	0,7	95,8	2,80
50	16,6	1,7	89,8	2,78
50	16,6	2,8	83,2	2,87
50	16,6	4,0	76	2,85
50	16,6	7,8	53,2	2,86
50	16,6	8,6	48	2,86
50	16,6	10,3	38,2	2,85
50	16,6	11,5	31,0	2,83
50	16,6	14,0	16,0	2,83
50	16,6	14,0	17,8	2,83
50	16,6	14,3	14,2	2,83
50	16,6	15,3	8,2	2,83
50	16,6	16,6	0	2,83
1200	400	121,6	69,6	—

Bei diesem Versuche beträgt also die Stromausbeute: 69,6 (72,6) %.

KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit am Schluß der Elektrolyse . . . . . 8,53 g
KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit zu Beginn der Elektrolyse . . . . . 6,62 g
KOH-Zunahme der Kathodenflüssigkeit . . . 1,91 g

Versuch 4.

Menge der Anodenflüssigkeit: 250 ccm.
Menge der Kathodenflüssigkeit: 250 ccm.
Stromstärke: 4,0 A. Stromdichte: 0,02 A./qcm.

Knallgasmenge in ccm	ccm O_2	ccm unverbraucht aus der Anodens. entw. O.	% Stromausbeute	Klemmenspannung
50	16,6	0	100	4,58 Volt
50	16,6	0	100	4,56
50	16,6	0	100	4,54
50	16,6	0,5	97	4,56
50	16,6	1,3	92,2	4,55
50	16,6	1,5	91	4,48
50	16,6	2,1	87,4	4,44
50	16,6	3,0	82	4,38
50	16,6	3,6	78,4	4,36
50	16,6	3,9	76,6	4,35
50	16,6	4,9	70,6	4,34
50	16,6	5,2	68,8	4,32
50	16,6	5,5	67	4,30
50	16,6	5,8	65,2	4,28
50	16,6	6,8	59,2	4,26
50	16,6	7,2	56,8	4,24
50	16,6	7,6	54,4	4,22
50	16,6	7,8	53,2	4,20
50	16,6	8,2	50,8	4,18
50	16,6	8,6	48,4	4,15
50	16,6	9,5	43	4,14
50	16,6	11,8	29,2	4,00
50	16,6	12,9	22,6	3,98
50	16,6	13,2	20,8	3,90
50	16,6	13,4	19,6	3,86
50	16,6	13,6	18,4	3,84
50	16,6	14,0	16	3,76
50	16,6	14,9	10,6	3,72
50	16,6	14,5	13	3,60
50	16,6	14,7	11,8	3,60
50	16,6	15,3	8,2	3,60
50	16,6	16,6	0	3,60
1600	533,3	247,9	53,5	—

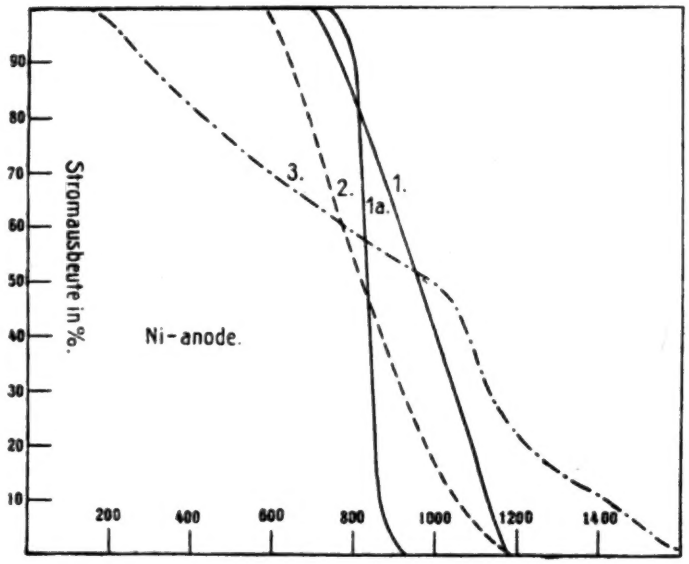
Die Stromausbeute betrug demnach bei diesem Versuche: 53,5 (55,2) %.

KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit am Schluß der Elektrolyse	9,11 g
KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit zu Beginn der Elektrolyse	6,62 g
KOH-Zunahme der Kathodenflüssigkeit . . .	2,49 g

Tafel 2.

Die folgenden Kurven geben die eben mitgeteilten Resultate graphisch wieder.

Einfluß der Stromdichte auf die Stromausbeute.



Strommenge in ccm Knallgas gemessen.

Die vorhergehenden Versuche und die beistehende Tafel zeigen deutlich, daß die Stromausbeuten bei der Oxydation des Kaliummanganats mit steigender Stromdichte sinken, auch wenn man durch Rühren für ständige Erneuerung des Manganats in der Anodennähe sorgt.

Die für eine sachgemäße Oxydation des Kaliummanganats höchstens zulässige Stromdichte beträgt an einer Nickelanode unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen 0,0125 A./qcm. Wenn hier auch die Ausbeute nicht mehr ganz bis zum Schluß

der Elektrolyse 100 % beträgt, so dürfte doch die geringere Dauer der Elektrolyse gegenüber derjenigen mit niederer Stromdichte die minder gute Stromausnutzung aufwiegen. Bis auf den Versuch 2, wo die Klemmenspannung mit Beginn der Sauerstoffentwicklung plötzlich ansteigt, zeigen die Versuche keine Regelmäßigkeit in dieser Hinsicht. Es dürfte sich das damit erklären, daß infolge der Konzentrationsänderungen usw. Änderungen des Badwiderstandes eintreten, die den Einfluß der Elektrodenvorgänge auf die Klemmenspannung verdecken. Spätere Versuche, welche weiter unten beschrieben sind zeigen, wie übrigens vielleicht auch Versuch 2, daß mit Beginn der Sauerstoffentwicklung ein kräftiger Anstieg des Anodenpotentials eintritt. Die Kaliumhydroxydzunahme der Kathodenflüssigkeit bzw. der Kaliumhydroxydverlust der Anodenflüssigkeit beträgt bei unseren Versuchen, von einigen Ausnahmen abgesehen, für eine 50 ccm Knallgas entsprechende Strommenge 0,08 g im Durchschnitt.

Im Verlaufe der Elektrolyse wurden beim Versuch							1	1,91 g
„	„	„	„	„	„	„	2	1,80 g
„	„	„	„	„	„	„	3	1,91 g
„	„	„	„	„	„	„	4	2,49 g

Kaliumhydroxyd aus dem Anodenraum in den Kathodenraum geschafft

III. Elektrochemische Oxydation des Kaliummanganats an Eisenanoden unter Benutzung veschieden hoher Stromdichten.

Da die Oxydation des Kaliummanganats in alkalischer Lösung vorgenommen wird, so kommt von unedlen Metallen, außer Nickel, vor allen noch Eisen als Anodenmaterial in Betracht. Folgende Versuche wurden unternommen, um den Oxydationsvorgang an Eisenanoden kennen zu lernen. Die Versuchsbedingungen, Zusammensetzung der Anoden- und Kathodenflüssigkeit usw. waren im übrigen genau so, wie bei den Versuchen mit Nickelanoden.

Versuch 1.

Menge der Anodenflüssigkeit: 250 ccm.
Menge der Kathodenflüssigkeit: 250 ccm.
Stromstärke: 1 A. Stromdichte: 0,005 A./qcm.

Knallgasmenge in ccm	ccm O_2	ccm unverbraucht aus der Anodenz. entw. O_2	% Stromausbeute	Klemmenspannung
50	16,6	0	100	2,52 Volt
50	16,6	0	100	2,52
50	16,6	0	100	2,48
50	16,6	0	100	2,50
50	16,6	0	100	2,52
50	16,6	0	100	2,47
50	16,6	0,5	97	2,48
50	16,6	0,8	95,2	2,48
50	16,6	1,0	94	2,47
50	16,6	1,5	91	2,47
50	16,6	1,8	89,2	2,47
50	16,6	2,0	89,2	2,47
50	16,6	2,3	86,2	2,47
50	16,6	2,5	86	2,47
50	16,6	2,7	83,8	2,47
50	16,6	3,0	82	2,47
50	16,6	4,2	74,8	2,47
50	16,6	6,3	62,2	2,47
50	16,6	8,9	46,6	2,47
50	16,6	11,6	30,4	2,47
50	16,6	12,6	24,4	2,47
50	16,5	14,1	15,4	2,47
50	16,6	15,1	9,4	2,47
50	16,6	16,6	0	2,47
1200	400	107,5	73,1	—

Bei diesem Versuche beträgt also die Stromausbeute: 73,1 (76,3) %.

KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit am Schluß der Elektrolyse . . . . . 7,98 g
KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit zu Beginn der Elektrolyse . . . . . 6,44 g
KOH-Zunahme der Kathodenflüssigkeit . . . 1,54 g

Versuch 2.

Menge der Anodenflüssigkeit: 250 ccm.
Menge der Kathodenflüssigkeit: 250 ccm.
Stromstärke: 2,5 A. Stromdichte: 0,0125 A./qcm.

Knallgasmenge in ccm	ccm O_2	ccm unverbraucht aus der Anodenz. entw. O_2	% Stromausbeute	Klemmenspannung
50	16,6	0	100	3,45 Volt
50	16,6	0	100	3,48
50	16,6	1,0	94	3,48
50	16,6	1,2	92,8	3,48
50	16,6	2,1	87,4	3,45
50	16,6	2,5	85	3,46
50	16,6	2,7	83,8	3,48
50	16,6	3,0	82	3,45
50	16,6	2,9	82,6	3,43
50	16,6	3,2	80,8	3,43
50	16,6	3,7	77,8	3,40
50	16,6	4,0	76	3,40
50	16,6	4,8	71,2	3,38
50	16,6	5,2	68,8	3,38
50	16,6	6,0	64,0	3,37
50	16,6	7,0	58	3,36
50	16,6	7,2	56,8	3,36
50	16,6	7,4	55,6	3,36
50	16,6	8,7	47,8	3,36
50	16,6	9,4	43,6	3,35
50	16,6	9,2	44,8	3,35
50	16,6	9,6	42,6	3,35
50	16,6	10,8	35,2	3,35
50	16,6	11,8	29,2	3,32
50	16,6	12,0	34,0	3,32
50	16,6	12,6	24,4	3,32
50	16,6	13,6	10,4	3,28
50	16,6	14,9	10,6	3,24
50	16,6	13,3	20,2	3,23
50	16,6	14,7	11,8	3,23
50	16,6	15,4	7,6	3,23
50	16,6	16,6	0	3,23
1600	533,3	235,5	—	—

Bei diesem Versuche beträgt also die Stromausbeute: 55,9 (57,7) %.

KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit am Schluß der Elektrolyse . . . . . 8,75 g

KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit zu Beginn der Elektrolyse . . . . . 6,44 g

KOH-Zunahme der Kathodenflüssigkeit . . . 2,31 g

Versuch 3.

Menge der Anodenflüssigkeit: 250 ccm.

Menge der Kathodenflüssigkeit: 250 ccm.

Stromstärke: 4 A. Stromdichte: 0,02 A./qcm.

Knallgasmenge in ccm	ccm O_2	ccm unverbraucht aus der Anodenz. entw. O_2	% Stromausbeute	Klemmenspannung
50	16,6	0	100	4,62 Volt
50	16,6	1,4	91,6	4,60
50	16,6	5,6	66,4	4,60
50	16,6	7,2	62,8	4,60
50	16,6	7,1	57,4	4,48
50	16,6	7,3	56,2	4,45
50	16,6	7,9	52,2	4,42
50	16,6	7,9	52,2	4,42
50	16,6	6,4	61,6	4,42
50	16,6	7,2	56,8	4,42
50	16,6	8,2	50,8	4,40
50	16,6	8,7	47,8	4,38
50	16,6	8,0	52	4,34
50	16,6	8,2	50,8	4,30
50	16,6	9,6	42,4	4,28
50	16,6	10,0	40	4,28
50	16,6	8,8	47,2	4,27
50	16,6	9,5	43	4,25
50	16,6	9,7	41,8	4,20
50	16,6	10,0	40	4,18
50	16,6	10,4	37,6	4,16
50	16,6	10,6	36,4	4,14
50	16,6	10,9	34,6	4,13
50	16,6	11,3	32,2	4,10
50	16,6	11,4	31,6	4,08
50	16,6	12,8	23,2	4,06
50	16,6	12,0	28,0	4,04
50	16,6	12,6	24,4	4,04

Knallgas-menge in ccm	ccm O_2	ccm unver-braucht aus der Anodenz. entw. O_2	% Strom-ausbeute	Klemmen-spannung
50	16,6	11,4	31,6	4,14 Volt
50	16,6	13,6	18,4	4,12
50	16,6	12,6	24,4	4,04
50	16,6	14,4	13,6	4,04
50	16,6	14,0	16,0	4,03
50	16,6	12,0	28	4,03
50	16,6	16,0	4	4,02
50	16,6	13,7	17,8	4,02
50	16,6	13,6	18,4	4,02
50	16,6	14,6	12,4	4,02
50	16,6	14,8	11,2	4,02
50	16,6	15,2	8,8	4,02
50	16,6	15,3	8,2	4,02
50	16,6	15,4	7,6	4,02
50	16,6	15,9	4,6	4,02
50	16,6	16,6	0	4,02
2200	733	469	35,9	—

Bei diesem Versuche beträgt also die Stromausbeute: 35,9 (36,8 %).

KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit am Schluß der Elektrolyse . . . . . 9,87 g

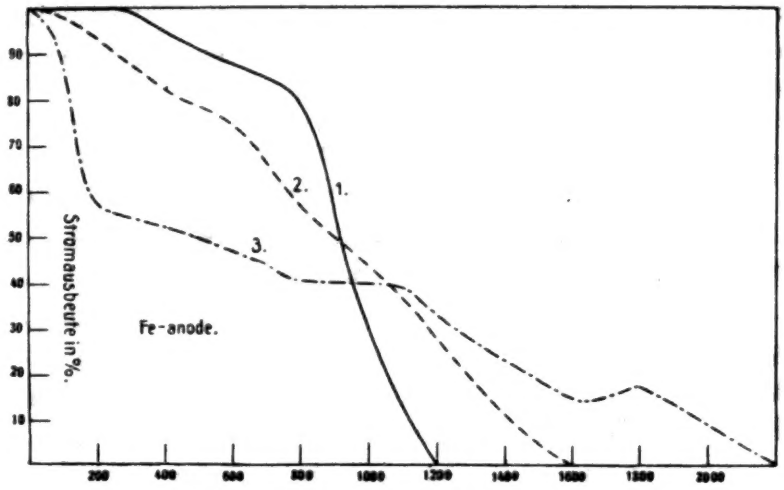
KOH-Gehalt der Kathodenflüssigkeit zu Beginn der Elektrolyse . . . . . 6,44 g

KOH-Zunahme der Kathodenflüssigkeit . . . 3,43 g

Die Resultate der vorhergehenden Versuche sind in der Tafel 3 (S. 359) wiedergegeben.

Die Versuche mit Eisenanoden zeigen genau so wie diejenigen mit Nickelanoden, daß die Stromausbeuten mit zunehmender Stromdichte sinken. Während aber bei Verwendung von Nickelanoden noch bei 0,0125 A./qcm Anodenstromdichte praktisch brauchbare Stromausbeuten erhalten werden, ist für Eisenanoden die höchstens zulässige Stromdichte 0,005 A./qcm. Aber auch bei dieser Stromdichte sind die Ausbeuten doch noch recht ungünstige. Die mit einer Stromdichte von 0,02 A./qcm erhaltene Stromausbeutekurve zeigt sehr viele Unregelmäßigkeiten, was wohl darauf zurückzuführen

Tafel 3.



Strommenge in ccm Knallgas gemessen.

ist, daß sich am Eisen Konzentrationsänderung des Manganats in der Nähe der Anode stärker, als am Nickel bemerkbar machen. Was aber noch weiter zu Ungunsten der Anwendung von Eisenanoden an Stelle von Nickelanoden spricht, ist die Tatsache, daß die Klemmenspannung bei Verwendung der ersteren von Anfang an viel höher liegt, als bei Anwendung von Nickelanoden. Folgende Tabelle zeigt alle die genannten Unterschiede sehr deutlich.

Zusammenstellung der erhaltenen Versuchsergebnisse.

Stromdichte	% Stromausbeute		Durchschnittliche Klemmenspannung	
	Nickel	Eisen	Nickel	Eisen
0,005 A./qcm	83,4	76,3	2,08	2,47
	94	—	2,15	—
0,0125 „	72	57,7	2,83	3,35
0,02 „	55,2	36,8	4,06	4,31

Bei gleicher Stromdichte ist also die Stromausbeute an einer Nickelanode stets größer, als an einer Eisenanode.[1]) Die

[1]) Da nach den Untersuchungen von Coehn und Osaka (Z. f. anorg. Chem. 34, 86 [1903]) für die Abscheidung von Sauerstoff aus Kalilauge an Eisenanoden ein negativeres Potential erforderlich ist als an Nickel, so hätte man gerade das Gegenteil erwarten sollen. Wir werden in einer späteren Arbeit hierauf noch zurückkommen. Vgl. auch Seite 366 dieser Abhandlung.

Differenz zwischen den Stromausbeuten an den beiden verschiedenen Metallen nimmt mit zunehmender Stromdichte zu. Bemerkt sei aber, daß sich das an Eisenanoden erhaltene Kaliumpermanganat als frei von Eisen erwies.

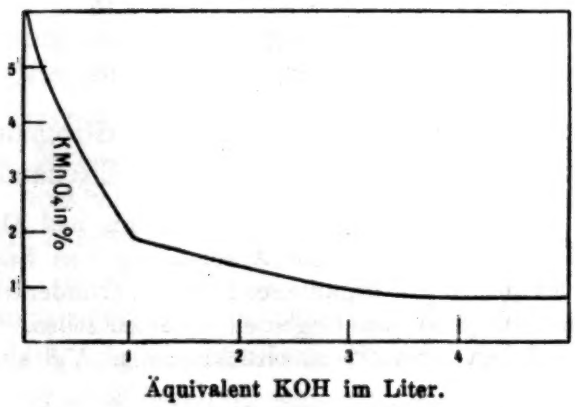
IV. Die Herstellung von festem Kaliumpermanganat.

Bei den oben beschriebenen Versuchen zur Herstellung von Kaliumpermanganat wurde natürlich nur ein Teil dieser Verbindung direkt in fester Form erhalten, ein nicht unbeträchtlicher Teil dagegen blieb in Lösung. Der Theorie nach sollen aus 250 ccm einer 5,8 prozent. Kaliummanganatlösung, welche 14,5 g K_2MnO_4 enthält, 11,6 g Kaliumpermanganat erhalten werden. Bei den obigen Versuchen hatten sich nach Beendigung der Elektrolyse nur zwischen 4—5 g festes Kaliumpermanganat abgeschieden, d. h. 26—35 % der zu erwartenden Menge. In der Mutterlauge befanden sich demnach 7,6—6,6 g. Die Löslichkeit des Kaliumpermanganats in Wasser ist verschiedene Male bestimmt worden, dagegen konnten wir keine Angaben über die Löslichkeit in Kalilauge, die viel geringer ist als die in reinem Wasser, finden. Um uns über die Löslichkeit des Kaliumpermanganats in verschieden konzentrierter Kalilauge einigermaßen zu orientieren, stellten wir darüber annähernde Versuche an und erhielten folgende Werte:

Bei 17,8°—18° lösten 100 Teile

1	N-Kalilauge:	1,998 g	$KMnO_4$
2	„	1,800 g	„
3	„	0,998 g	„
4	„	0,855 g	„
5	„	0,791 g	„ (?)

Tafel 4.



Äquivalent KOH im Liter.

Da unsere Anodenlösung etwa 1 Äquiv. KOH im Liter enthält, so sollten nach der eben mitgeteilten Löslichkeit des $KMnO_4$ in n-Kalilauge in den 250 ccm unserer Anodenlösung etwa 5 g $KMnO_4$ gelöst sein. Da $KMnO_4$ aber sehr langsam vollständig auskristallisiert, wies unsere Anodenlösung einen etwas höheren $KMnO_4$-Gehalt auf.

Um diesen nicht geringen Teil an Kaliumpermanganat in fester Form zu gewinnen, waren wir genötigt, die Lösung einzudampfen. Infolge des Gehaltes der Lösung an KOH, dessen Einfluß mit zunehmender Konzentration steigt, kann aber das Kaliumpermanganat beim Erhitzen eine Zersetzung in Kaliummanganat erleiden:

$$2\,KMnO_4 + 2\,KOH \longrightarrow H_2O + O + 2\,K_2MnO_4,$$

namentlich dann, wenn man über freier Flamme eindampft. Wenn diese Reaktion auch nur in Gegenwart von Braunstein und anderen Oxyden des Mangans in beträchtlichem Umfange eintritt, so muß ihr doch Rechnung getragen werden. Denn ist auch die Lösung anfangs frei von Braunstein, so kann sich dieser beim Eindampfen durch einfallende Staubteilchen usw. bilden. Schützt man die Lösung vor derartigen Verunreinigungen und nimmt man ihre Konzentration auf dem Wasserbade vor, so gelingt das Eindampfen ohne nennenswerte Zersetzung. Zweckdienlicher und sicherer arbeitet man jedoch, wenn man die Kalilauge vor dem Eindampfen unschädlich macht. Dies kann entweder in der Weise geschehen, daß man die gesamte Alkalimenge aus der Anodenlösung heraus elektrolysiert oder aber dadurch, daß man sie mit Kohlensäure sättigt. Die erste Methode erfordert begreiflicherweise einen recht bedeutenden Stromüberschuß, dessen Größe von der Art des Diaphragmas usw. abhängig ist. Immerhin dürfte dieses Verfahren im Laboratorium, wo das Kaliumpermanganat nur als Übungsbeispiel hergestellt wird und die Stromkosten nicht berücksichtigt werden, den Vorzug der Bequemlichkeit haben. Den Endpunkt der Elektrolyse, d. h. den Zeitpunkt, wo das überschüssige Alkali aus der Anodenlösung entfernt ist, erkennt man sehr leicht, wenn man einen Tropfen der Anodenlösung auf Filtrierpapier bringt. Ist in einer Kaliumpermanganatlösung viel Kaliumhydroxyd enthalten, so entsteht ein grüner, innerhalb einer Minute braun werdender Fleck. Bei geringerem Gehalt an Ka-

liumhydroxyd erhält man einen roten Fleck, der sich aber innerhalb einer Minute braun färbt. Sobald die Kaliumpermanganatlösung aber frei von Kaliumhydroxyd ist, behält der auf Filtrierpapier erzeugte Fleck seine rote Farbe länger als 5 Minuten. Dampft man die bis zu diesem Zeitpunkt elektrolysierte Anodenlösung auf ein kleines Volumen ein, so scheidet sich aus ihr beim Erkalten schön kristallisiertes Kaliumpermanganat aus, das sofort rein ist und den Ansprüchen des D. A. B. IV. genügt. Wir gewannen auf diese Weise noch 5,5—6 g $KMnO_4$. Die Gesamtausbeute an Kaliumpermanganat betrug also bei Anwendung von 250 ccm einer 5,8 prozent. Kaliummanganatlösung als Anodenflüssigkeit rund 10,5 g. Das sind 90 % der Theorie. Durch weiteres Einengen der letzten Mutterlauge ließe sich dessen Menge noch vergrößern.

Sättigt man die Anodenflüssigkeit vor dem Eindampfen mit Kohlendioxyd — wozu man filtrierte Rauchgase anwenden kann, — so scheidet sich beim Erkalten der eingeengten Lösung neben Kaliumpermanganat immer etwas Kaliumcarbonat aus, welches durch Umkristallisieren zu entfernen ist.

Die Unbequemlichkeiten und Kosten, welche die Gewinnung von festem Kaliumpermanganat auf dem eben geschilderten Wege in sich birgt, vermeiden die Salzbergwerke Neustaßfurt dadurch, daß sie die Anodenlösung durch fortgesetzten Zusatz fester Manganatschmelze während der Elektrolyse so stark an Kaliumhydroxyd anreichern, daß das gebildete Kaliumpermanganat darin fast unlöslich wird (siehe obige Tabelle) und sich zum weitaus größten Teile schon im Verlaufe der Elektrolyse in fester Form abscheidet. Wir haben dieses Verfahren ebenfalls zur Gewinnung von festem Kaliumpermanganat angewandt.

Die Versuchsanordnung war genau dieselbe, welche wir früher angegeben haben, nur die Anode besaß eine etwas abgeänderte Form. Das obere Drittel des Nickeldrahtnetzzylinders war durch einen in $^2/_3$ Höhe des Zylinders angebrachten Siebboden, der aus zwei Nickeldrahtnetzscheiben bestand, in einen Behälter zur Aufnahme der festen Manganatschmelze verwandelt. Um den größten Teil des beim Auflösen der Schmelze zurückbleibenden Braunsteins aus der Anodenlösung zurückzuhalten, befand sich zwischen den beiden

Nickelscheiben eine Schicht von Glaswolle. Unten wurde der Nickeldrahtnetzzylinder durch ein kleines Kristallisierschälchen geschlossen, in dem sich das ausgeschiedene Kaliumpermanganat ansammelte. Der Kathodenraum wurde mit 2 prozent. Kalilauge, der Anodenraum mit 200 ccm reinem Wasser beschickt, und nach und nach wurden in den oberen Abteil des Anodenzylinders 200,0 g Manganatschmelze gebracht. Die Elektrolyse wurde mit einer Stromstärke von 2,5 A. bis zum Auftreten kräftiger Sauerstoffentwicklung durchgeführt; der Anodenflüssigkeit wurden 11,25 Amp.-Stunden zugeführt. Beim Auseinandernehmen des Apparates hatten sich in der Anodenkammer — die Hauptmenge in der Kristallisierschale — 56 g (nach dem Trocknen gewogen) Kaliumpermanganat abgeschieden, welches allerdings 20 % Manganoxyde enthielt. An reinem Kaliumpermanganat wurden also 44 g erhalten. Da 11,25 Amp.-Stunden bei 100 % Stromausnutzung 66,4 g Kaliumpermanganat liefern sollen, so beträgt die Stromausbeute rund 67 %. Nehmen wir auf Grund der früheren Versuche (Seite 342) an, daß in 200 g Manganatschmelze 82 g Kaliummanganat enthalten waren, so betrug die Materialausbeute 68,8 % an festem Kaliumpermanganat. Ein geringer Teil des Kaliumpermanganats war natürlich noch in der Mutterlauge gelöst. Diese enthielt 34 % Kaliumhydroxyd, und konnte direkt zu einer neuen Schmelze verwandt werden. Berücksichtigt man, daß sich bei Ausführung des eben beschriebenen Versuches in großem Maßstabe die Apparatur noch zweckentsprechender wählen läßt, so darf man wohl annehmen, daß sich sowohl die Strom- wie die Materialausbeuten noch ganz beträchtlich steigern lassen.

V. Das Anodenpotential bei der elektrochemischen Oxydation von Kaliummanganat.

Wie schon oben mitgeteilt wurde, treten bei der Oxydation von Manganaten im Anoden- und Kathodenraum Konzentrationsänderungen des Kaliumhydroxyds und damit auch Änderungen des Badwiderstandes ein. Infolge dessen geben die gemessenen Werte der Klemmenspannung kein eindeutiges Bild von dem Verlauf der Oxydation. Um von diesen Störungen unabhängig zu sein, haben wir in den folgenden Ver-

suchen die Änderungen des Anodenpotentials im Verlaufe der Elektrolyse untersucht. Auch bei diesen Versuchen trennten wir den Anoden- von dem Kathodenraum, und zwar durch ein Asbestdiaphragma. Als Kathode diente immer ein Nickelblech von 40 qcm einseitiger Oberfläche, als Anode ein Nickel- oder Eisenblech von derselben Größe wie die Kathode.

Das Anodenpotential wurde unter Berücksichtigung der von Haber[1]) angegebenen Vorsichtsmaßregeln gegen eine Calomel-Normalelektrode gemessen. Während der Dauer des Versuchs wurde die Anodenflüssigkeit intensiv gerührt, eine Maßregel, welche für die Erlangung vergleichbarer Resultate unbedingt erforderlich ist.

a) Versuche mit einer Nickelanode.

Versuch 1. Kathodenflüssigkeit: 200 ccm einer zweiprozent. Kalilauge. Anodenflüssigkeit: 200 ccm einer Lösung von 22 g K_2MnO_4 und 100 g KOH im Liter. Temperatur: 18°. Die Stromstärke wurde mit Hilfe eines Regulierwiderstandes konstant gehalten und betrug 0,5 A., also die Stromdichte 0,0125 A./qcm. Die EMK. der Kette Ni-Anode/K_2MnO_4, KOH/KCl, HgCl/Hg betrug 0,28 Volt.

Um aus den in folgender Tabelle angegebenen Werten das Anodenpotential bezogen auf die Calomel-Normalelektrode abzulesen, müssen sie um den Betrag von 0,56 Volt vergrößert werden.

Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt
11,50	374	12,25	426	1	754	1,30	800
11,55	380	12,30	496	1,05	766	1,35	802
12,00	386	12,35	578	1,10	776	1,40	804
12,05	392	12,40	656	1,15	784	1,45	806
12,10	398	12,45	696	1,20	790	1,50	808
12,15	406	12,50	722	1,25	796	—	—
12,20	416	12,55	740	—	—	—	—

Nach Unterbrechung des Stromes betrug die EMK. der Kette Ni-Anode/$KMnO_4$, KOH/KCl, HgCl/Hg = 0,39 Volt.

Der Versuch zeigt nun im wesentlichen folgendes: Damit die Elektrolyse mit einer Stromstärke von 0,5 A. beginnen kann,

[1]) Z. f. phys. Chem. 32, 207 (1900).

ist ein nur wenig negativeres Anodenpotential, als das Eigenpotential der Anodenlösung erforderlich. Während das Eigenpotential der Anodenlösung — 0,84 Volt beträgt, zeigt die Anode beim Beginn der Elektrolyse ein Potential von — 0,934 Volt. Die Elektrolyse führt nun zur Bildung von Kaliumpermanganat. Da dieses ein stärkeres Oxydationsmittel ist als Kaliummanganat, so nimmt im Laufe der Elektrolyse das Eigenpotential der Anodenlösung auch einen negativeren Wert an. Diese Steigerung des Eigenpotentials der Anodenlösung muß Schritt für Schritt mit der Zunahme des Kaliumpermanganats in der Anodenlösung, also ganz allmählich erfolgen. Damit die Stromstärke im Verlaufe der Elektrolyse konstant bleibt, ist aber erforderlich, daß auch der Anodenpotentialwert immer negativer wird. Die vorhergehende Tabelle und die folgende Kurve zeigen deutlich den Verlauf des Anodenpotentials in eben geschilderter Weise. Ist schließlich der weitaus größte Teil des Kaliummanganats in Kaliumpermanganat übergegangen, so ist eine beträchtliche Änderung des Eigenpotentials der Anodenlösung nicht mehr zu erwarten. Gleichzeitig findet aber auch der anodisch entladene Sauerstoff nicht mehr im vollen Umfange Verwendung zur Überführung des Kaliummanganats in Kaliumpermanganat. Ein Teil davon entweicht vielmehr gasförmig.

In diesem zweiten Stadium der Elektrolyse fällt das Anodenpotential rapid auf einen sehr negativen Betrag und erreicht in kürzester Frist einen Wert, welcher der reinen anodischen Sauerstoffentwicklung aus Kalilauge an Nickel für die gewählte Stromdichte zukommt. Während in dem ersten Stadium der Elektrolyse, in dem also die Kaliumpermanganatbildung dominiert, das Anodenpotential innerhalb 35 Minuten nur um 0,052 Volt negativer wird, fällt es in den nächsten 35 Minuten beinahe um den 6 fachen Betrag, nämlich um 0,328 Volt. Im letzten Stadium der Elektrolyse treten dann nur noch die zeitlichen Änderungen des Anodenpotentials auf, welche auch bei der Elektrolyse reiner Kalilauge beobachtet werden.

Nach Coehn und Osaka[1]) erfordert die Abscheidung von gasförmigem Sauerstoff aus n-Kalilauge an einer Nickelanode ein Anodenmindestpotential von — 0,79 Volt, gemessen

[1]) Z. f. anorg. Chem. 34, 86 (1903).

gegen die Normalcalomelelektrode. Dieser Betrag wird bei unserem Versuche, aus den oben angegebenen Gründen, schon zu Beginn der Elektrolyse nicht unbeträchtlich überschritten. Wenn nun trotzdem in diesem ersten Stadium der Elektrolyse gasförmiger Sauerstoff an der Anode nicht entweicht, so ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß der anodisch abgeschiedene Sauerstoff mit sehr großer Geschwindigkeit im Sinne der folgenden Gleichung verbraucht wird:

$$2OH' + 2\oplus \longrightarrow 2OH \longrightarrow H_2O + O;$$
$$2MnO_4'' + O + H_2O \longrightarrow 2MnO_4' + 2OH'.$$

Erst wenn die Lösung an Manganationen verarmt, entweicht Sauerstoff unbenutzt. Hiermit stehen im besten Einklang die Stromausbeuteversuche, welche früher mitgeteilt wurden. Auch die im folgenden Kapitel mitgeteilten Versuche lassen sich hiermit in beste Übereinstimmung bringen.

Man geht wohl nicht fehl, wenn man als Ursache für die große Geschwindigkeit, mit der die Oxydation von Kaliummanganat an einer Nickelanode erfolgt, die intermediäre Bildung von Nickelsuperoxyd ansieht.[1])

Versuch 2. Kathodenflüssigkeit: zweiprozent. Kalilauge. Anodenflüssigkeit: 200 ccm einer Lösung von 20 g K_2MnO_4 und 100 g KOH im Liter. Temperatur 18°. Folgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate wieder; ihre graphische Darstellung findet sich auf Seite 367, Kurve Nr. 2.

Die EMK. der Kette Ni-Anode/K_2MnO_4/KOH/KCl. HgCl/Hg betrug: 0,28 Volt.

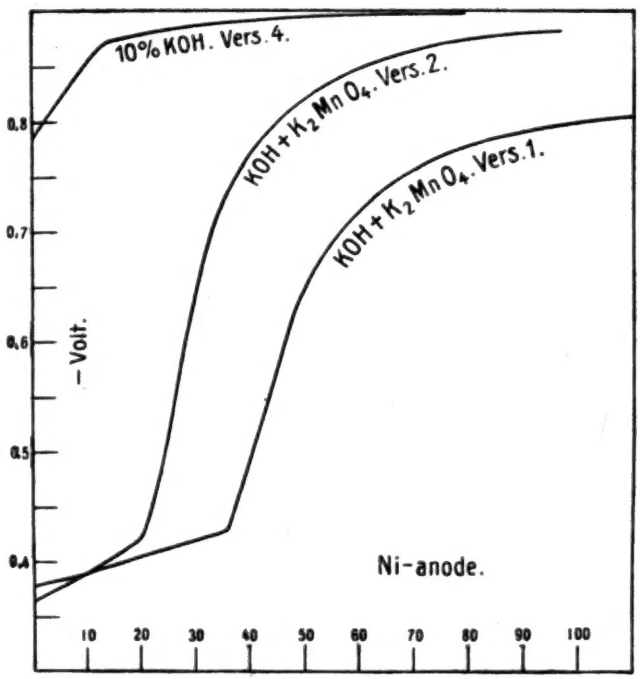
Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt
2,20	370	2,45	500	3,10	826	3,35	874
2,25	378	2,50	662	3,15	844	3,40	876
2,30	386	2,55	732	3,20	858	3,45	878
2,35	400	3,00	776	3,25	860	3,50	878
2,40	416	3,05	804	3,30	870	3,55	878
—	—	—	—	—	—	4,00	880 ?

Die geringen Abweichungen, welche die Ergebnisse des 1. und 2. Versuches voneinander zeigen, sind nicht geeignet, das Gesamtbild des Anodenvorganges zu entstellen. Sie vermögen höchstens dessen charakteristischen Züge etwas zu

[1]) Versuche zur Prüfung dieser Auffassung sind im Gange.

verschieben, wie namentlich aus der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse sehr schön hervorgeht. Daß der Versuch 2 etwas von dem Versuch 1 abweichende Resultate ergab, liegt einmal daran, daß beim Versuch 1 die Anodenflüssigkeit mehr K_2MnO_4 enthielt als beim Versuch 2. Anderseits war beim Versuch 1 auch die Rührgeschwindigkeit eine andere als beim Versuch 2. Wie aber aus früheren Versuchen hervorgeht, ist die Rührgeschwindigkeit bei der anodischen Oxydation des Kaliummanganats auf die Stromausbeute von größtem Einfluß.

Tafel 5.



Dauer der Elektrolyse in Minuten.

Versuch 3. Um zu sehen, welchen Einfluß die Kaliummanganatkonzentration auf den Verlauf des Anodenpotentials während der Elektrolyse hat, wurde der folgende Versuch unternommen.

Kathodenflüssigkeit: 200 ccm 2 prozent. Kalilauge.

Anodenflüssigkeit: 200 ccm einer Lösung, welche im Liter 57 g K_2MnO_4 und 100 g KOH enthielt. Bei einer Stromstärke von 0,5 A. betrug die Stromdichte 0,0125 A./qcm.

Wir erhielten folgende Resultate: EMK. der Kette: Ni-Anode/K_2MnO_4, KOH/KCl, HgCl/Hg: 0,252—0,250 Volt.

Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt
2,30	312	3,30	338	4,35	396	5,40	772
2 35	316	3,35	340	4,40	410	5,45	782
2,40	318	3.40	342	4,45	434	5,50	790
2,45	320	3,45	344	4,50	464	5,55	796
2,50	322	3,50	348	4,55	498	6	806
		3,55	352	5	524	6,05	810
2,55	324	4	356	5,05	600	6,10	812
3	326	4,05	360	5,10	644	6,15	816
3,05	328	4,10	364	5,15	678	6,20	820
3,10	330	4,15	368	5,20	704	—	—
3,15	332	4,20	372	5,25	726	—	—
3,20	334	4,25	380	5,30	744	—	—
3,25	336	4,30	388	5,35	760	—	—

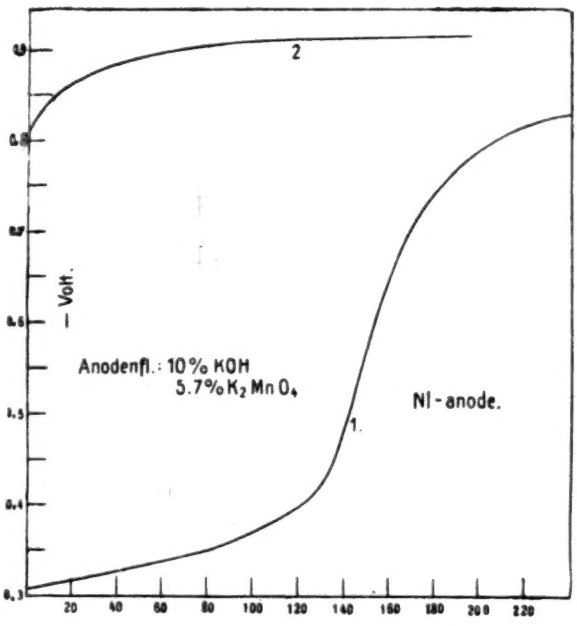
Die Elektrolyse wurde 6,20 abgebrochen und erst am folgenden Tage vollendet. Bei Wiederbeginn der Elektrolyse nahm das Anodenpotential sofort wieder beinahe den Wert an, den es beim Abbrechen der Elektrolyse zeigt.

Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt
1	818	1,50	890	2,40	904	3,30	911
1,05	828	1,55	892	2,45	905	3,35	912
1,10	844	2	894	2,50	906	3,40	912
1,15	860	2,05	896	2,55	907	3,45	912
1,20	870	2,10	897	3	907	3,50	912
1,25	874	2,15	898	3,05	908	3,55	912
1,30	878	2,20	900	3,10	908	4	913
1,35	882	2,25	901	3,15	909	4,5	913
1,40	884	2,30	902	3,20	910	5,5	916
						5,25	917
1,45	886	2,35	903	3,25	910	7	918

Nach Ausschalten des Stromes zeigte die Kette Ni-Anode/ $KMnO_4$, KOH/KCl, HgCl/Hg eine EMK. von 0,430 Volt. Diese hielt sich längere Zeit konstant, war jedoch am anderen Tage auf einen Betrag von 0,373 Volt gefallen. Es war teilweise Zersetzung des Kaliumpermanganats eingetreten, denn als wir wieder eine kurze Zeit lang elektrolysiert hatten, zeigte die Kette nach Unterbrechung des Stromes wiederum den Wert von 0,43 Volt. Der Versuch lieferte im wesentlichen die gleichen Ergebnisse, wie die früheren, welche mit einer geringeren Manganatkonzentration unter-

nommen wurden. Entsprechend der größeren Menge des vorhandenen Kaliummanganats hält sich das Anodenpotential aber viel längere Zeit auf einem weniger negativen Werte. Der fast horizontale Ast der Kurve ist deshalb auch viel größer, als bei den früheren Versuchen. Vergleicht man die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse mit derjenigen des Stromausbeuteversuchs 3 auf Seite 351, Kurve 2, auf Seite 353, so sieht man deutlich die Übereinstimmung beider.

Tafel 6.



Dauer der Elektrolyse in Minuten.

Der zweite Teil unserer Versuchsergebnisse stellt wohl nichts weiter dar, wie die zeitlichen Änderungen des Anodenpotentials bei der Elektrolyse 10 prozent. Kalilauge.

Versuch 4. Um das Anodenpotential kennen zu lernen, welches eine Nickelanode bei der Elektrolyse von 10 prozent. Kalilauge mit einer Stromdichte von 0,0125 A./qcm annimmt, wurde der folgende Versuch ausgeführt.

Kathodenflüssigkeit: 200 ccm 2 prozent. Kalilauge.

Anodenflüssigkeit: 200 ccm 10 prozent. Kalilauge.

Die Stromstärke betrug 0,5 A., die Stromdichte also 0,0125 A./qcm

Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt
11,25	780	11,40	880	11,55	890	12,10	894
11,30	860	11,45	884	12,00	892	12,15	896
11,35	876	11,50	888	12,05	893	12,50	1008

Beistehende Ergebnisse sind auf Seite 367 graphisch wiedergegeben.

Das Anodenpotential fällt also zu Beginn der Elektrolyse sehr rasch auf — 1,42 Volt, dann aber sehr langsam innerhalb von 55 Minuten auf — 1,456 Volt. Setzt man die Elektrolyse noch 35 Minuten lang fort, so wird das Anodenpotential immer noch, wenn auch äußerst langsam, negativer und erreicht den Wert von — 1,568 Volt. Um Konstanz des Anodenpotentials zu erhalten, hätten wir die Elektrolyse noch länger fortsetzen müssen. Für unsere Zwecke genügte aber diese Elektrolysendauer.

Die Änderung des Anodenpotentials im Verlaufe der Elektrolyse von 2 n-Kalilauge haben schon Foerster und Piguet[1]) verfolgt. Sie verwandten bei ihren Versuchen außer Nickel auch noch andere Anodenmaterialien. Sind die von den beiden genannten Autoren angewandten Versuchsbedingungen auch den unseren nicht gleich, so sind sie ihnen doch sehr ähnlich und zweifelsohne vergleichbar. Foerster und Piguet fanden für das Anodenpotential einer Nickelanode bei einer Stromdichte von 0,033 A./qcm nach zweistündiger Dauer der Elektrolyse etwa den Wert von 1,83 Volt. Bei dieser Angaben haben wir von den Klemmenspannungswerten der Herren Foerster und Piguet schon den Betrag für JW = 0,17 Volt in Abrechnung gebracht. Beziehen wir unsere Potentialwerte auf die Wasserstoff-Kalilaugeelektrode, so beträgt das Anodenpotential zu Beginn der Elektrolyse 1,87 Volt, nach einer Stunde aber 2,10 Volt.

b) Eisen als Anodenmaterial.

Bei unseren früheren Versuchen über die Stromausbeute an Eisenanoden fanden wir, daß diese im Verhältnis zu denen

[1]) Z. f. Elektroch. **10**, 714 (1904).

an Nickelanoden viel geringer sind. Es war also zu erwarten, daß diese Verhältnisse in sinngemäßer Weise auch ihren Ausdruck in den zeitlichen Potentialänderungen der Anode finden würden.

Versuch 1. Kathodenflüssigkeit: 200 ccm 2 prozent. Kalilauge. Anodenflüssigkeit: 200 ccm einer 2% K_2MnO_4 und 10% KOH haltender Lösung. Bei einer Stromstärke von 0,5 A. betrug die Stromdichte: 0,0125 A./qcm. Die EMK. der Kette: Fe-Anode/K_2MnO_4, KOH/KCl, HgCl/Hg betrug 0,27 Volt.

Zeit	× 10^{-3} Volt	Zeit	× 10^{-3} Volt	Zeit	× 10^{-3} Volt
4,55	590	5,25	634	5,55	646
5,00	594	5,30	640	6,00	650
5,05	610	5,35	646	6,05	646
5,10	620	5,40	646	6,25	646
5,15	626	5,45	646	6,50	646
5,20	630	5,50	646	—	—

Nach Ausschalten des Stromes betrug die EMK. der Kette Fe-Anode/$KMnO_4$, KOH/KCl, HgCl/Hg: 0,43 Volt. Am anderen Tage war die EMK. der Kette auf 0,36 Volt zurückgegangen, stieg aber nach kurzer Elektrolysendauer wieder auf 0,43 Volt. Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse findet sich auf Seite 373.

Bei Anwendung von Eisenanoden an Stelle von Nickelanoden zeigt das Potential während der Elektrolyse einen ganz anderen Verlauf. Während am Nickel bei Beginn der Elektrolyse das Eigenpotential der Anodenlösung nur um etwa 0,09 Volt überschritten wird, ist das Anodenpotential am Eisen sofort um 0,22 Volt negativer, als das Eigenpotential der Anodenlösung. Um also an Eisen die Elektrolyse zu bewirken, ist ein viel negativeres Potential erforderlich, als unter gleichen Bedingungen an Nickel. Die Umwandlung von Kaliummanganat in Kaliumpermanganat scheint also an Eisenanoden schwerer zu erfolgen, als an Nickelanoden.[1]) Das an Eisenanoden auftretende sehr negative Potential bietet deshalb schon in einem viel früheren Stadium, als dies an Nickelanoden der Fall ist, die

[1]) Dies rührt wohl daher, daß kein Sauerstoffüberträger vorhanden ist. Vergl. S. 366.

Möglichkeit zur Bildung von gasförmigem Sauerstoff. Ein plötzlicher Anstieg der Anodenpotentialswerte, wie er beim Nickel beobachtet wurde, bleibt beim Eisen aus. Ganz stetig nähert sich vielmehr das Eisenanodenpotential einem konstanten Werte. Dieser sollte der anodischen Sauerstoffentwicklung in 10 prozent. Kalilauge entsprechen und nach den Angaben von Coehn und Osaka[1]) einerseits und Foerster und Piguet[1]) andererseits unter dem entsprechenden Werte des Nickels liegen. Bei unseren Versuchen ist das Gegenteil der Fall. Der Grund für den weniger negativen Wert des Eisenanodenpotentials für die Sauerstoffentwicklung liegt wohl darin, daß unsere, zur Herstellung des Manganats angewandte Kalilauge nicht ganz rein[2]) war. Wir haben deshalb die Änderungen des Eisenanodenpotentials in 10 prozent. Kalilauge, welche aus einem auch zur Maganatschmelze angewandten Kaliumhydroxyd dargestellt wurde, verfolgt und dabei folgende Werte erhalten.

Versuch 2. Kathodenlösung: 200 ccm 2 prozent. Kalilauge. Anodenlösung: 200 ccm 10 prozent. Kalilauge.

Bei einer Stromstärke von 0,5 A. betrug die Stromdichte 0,0125 A./qcm.

Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt
1,00	660	1,25	678	1,50	678
1,05	670	1,30	678	2,00	684
1,10	674	1,35	678	2,20	682
1,15	678	1,40	678	2,30	682
1,20	678	1,45	678	4,25	688

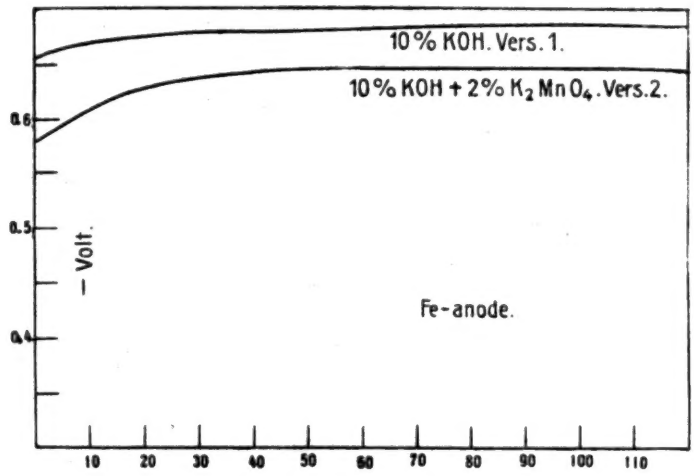
Wie dieser Versuch zeigt, fällt in der von uns angewandten Kalilauge das Eisenanodenpotential ebenfalls nicht auf den nach den Angaben von Coehn und Osaka[3]), sowie von Foerster und Piguet[4]) zu erwartenden Wert, sondern bleibt beträchtlich darüber. Das Eisen wurde unter Bildung

[1]) Siehe oben.

[2]) Es hätte keinen Zweck gehabt, zur Herstellung der Manganatschmelze absolut reines KOH anzuwenden, da auch der Braunstein nie ganz rein ist, und wir obendrein unsere Versuche zunächst möglichst unter den in der Technik üblichen Bedingungen ausführen wollten. Hier ist aber die Verwendung von ganz reinem KOH ausgeschlossen.

[3]) und [4]) siehe oben.

Tafel 7.



Dauer der Elektrolyse in Minuten.

von eisensaurem Kalium etwas angegriffen, funktionierte also als Lösungselektrode. Bei Verwendung von gewöhnlichem Stahlblech war die Bildung von eisensaurem Kalium sehr viel geringer, bei Anwendung von feinstem polierten Federstahl blieb sie ganz aus. Trotzdem konnte ein nennenswert negativerer Wert für das Anodenpotential nicht beobachtet werden. Der Grund für diese Erscheinung dürfte also wohl in der Beschaffenheit der Kalilauge zu suchen sein. Sind in dieser Hinsicht unsere Versuche nicht ganz einwandsfrei, so entsprechen sie aber doch den in der Technik bei der Darstellung von Kaliumpermanganat herrschenden Verhältnissen. Weiterhin zeigen sie auch, und das ist wesentlich, daß schon im Anfangsstadium der Elektrolyse der an Eisenanoden herrschende sehr negative Wert des Potentials günstige Bedingungen für die anodische Sauerstoffentwicklung schafft, die sich bei Anwendung von Nickelanoden erst im Verlaufe der Elektrolyse ausbilden. Hiermit finden aber auch die an Eisenanoden beobachteten geringeren Stromausbeuten eine hinreichende Erklärung.

Wir sind damit beschäftigt, sowohl unsere Versuche mit reinen Materialien zu wiederholen, als auch Anoden aus anderem Material in der eben angedeuteten Richtung zu untersuchen.

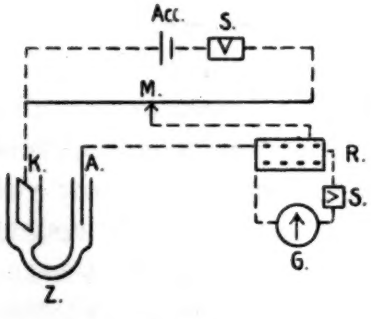
VI. Die Zersetzungsspannung von Kalilauge in Gegenwart von Kaliummanganat.

Die folgenden Versuche, welche zeitlich vor den im vorhergehenden Kapitel mitgeteilten liegen, wurden unternommen,

um einen Anhaltspunkt über die anodische Depolarisationskraft des Kaliummanganats zu gewinnen.

Bei unseren Versuchen bedienten wir uns des von Nernst zuerst empfohlenen „Knickpunktsverfahren" und anfangs auch des im Göttinger Laboratorium vielfach benutzten Apparates. Später wandten wir einen ganz ähnlich konstruierten Apparat an, der nur, unseren Absichten Rechnung tragend, etwas anders dimensioniert war. Folgende Skizze gibt unsere Versuchsanordnung wieder.

Die Zersetzungszelle *Z* bestand im wesentlichen aus zwei Glaszylindern, welche durch ein engeres gebogenes Glasrohr mit einander verbunden waren. Letzteres wurde mit gereinigtem Asbest angefüllt, um eine zu rasche Diffusion des Kaliummanganats aus dem Anodenraum in den Kathodenraum zu verhindern. Die Kathode *K* war ein platiniertes Platinblech von 24 qcm Oberfläche. Sie wurde mit Wasserstoff gesättigt, welcher aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure dargestellt und in der üblichen Weise gereinigt wurde. Ihre Konstanz prüften wir öfters mit Hilfe einer Calomelelektrode. Die Anode *A* bestand aus einem kurzen, in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platin- oder Nickeldraht. Vor jedem Versuche wurde sie sorgfältig gereinigt. Der Akkumulator *Acc.*, dessen EMK. öfter mit einem Normalelement verglichen wurde, wurde durch die kalibrierte Meßbrücke *M* geschlossen. Von ihr wurde die elektromotorische Kraft, welche an die Elektroden der Zersetzungszelle angelegt wurde, abgezweigt. Das Spiegelgalvanometer *G* war mit Hilfe des Rheostaten *R* in den Nebenschluß gelegt. Ein Skalenteil desselben entsprach $2{,}3 \times 10^{-8}$ Amp.

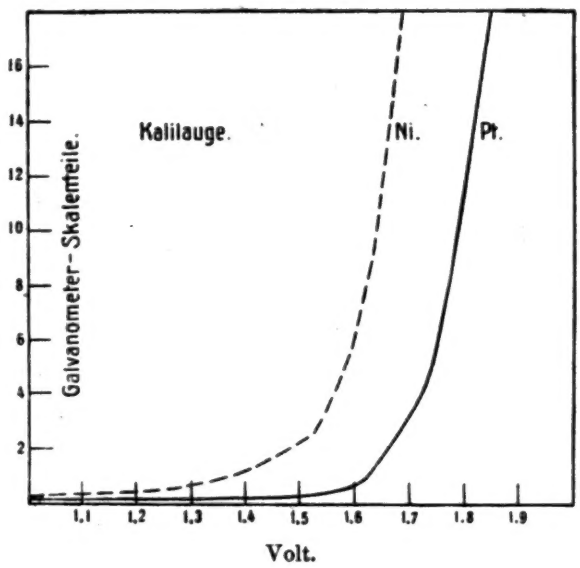


Versuche mit Normal-Kalilauge.

Um die Brauchbarkeit unseres Apparates sicher zu stellen, bestimmten wir zunächst die Zersetzungsspannung von Normalkalilauge, und zwar sowohl unter Benutzung einer Nickel- als auch einer Platinanode. Folgende Tabellen und Kurven geben die erhaltenen Resultate wieder.

Ni				Pt			
Volt	J in Skalenteilen	Volt	J in Skalenteilen	Volt	J in Skalenteilen	Volt	J in Skalenteilen
0,404	− 0,9	1,120	0,4	0,404	− 3,3	1,22	0,2
0,306	0,7	1,220	0,4	0,506	2,8	1,33	0,2
0,612	0,4	1,331	0,6	0,612	2,4	1,43	0,2
0,714	0,1	1,430	1,1	0,714	2,0	1,53	0,2
0,806	+ 0,1	1,532	2,8	0,806	1,7	1,63	0,8
0,918	0,2	1,631	8,6	0,918	0,3	1,73	4,5
1,020	0,3	1,731	26,5	1,02	+ 0,2	1,83	15,0
—	—	—	—	1,12	0,2	1,93	40,0

Tafel 8.



Die obigen Kurven zeigen also zwischen 1,4—1,5 Volt (Nickel) bzw. 1,6—1,7 Volt (Platin) einen Knickpunkt.

Versuche mit Kaliummanganat.

Wir haben uns dann der Untersuchung alkalischer Manganatlösungen zugewandt. Die Anodenabteilung des oben beschriebenen Apparats wurde jetzt mit der betreffenden Kaliummanganatlösung, die Kathodenabteilung dagegen bei allen Versuchen mit 1 n-Kalilauge gefüllt. Bei den Versuchen ist zu berücksichtigen, daß bei niederer Betriebsspannung das Element Anode/K_2MnO_4/KOH/H_2 einen Strom liefert. Hierbei

schlagen sich Spuren von Braunstein auf der Anode nieder, welche die Versuchsresultate entstellen können. Deshalb ist es nötig, rasch — wenigstens zu Beginn des Versuches — zu arbeiten und vor jeder Wiederholung eines Versuches die Anode zu reinigen. In den folgenden Tabellen geben wir nur eine Auswahl sehr zahlreicher Versuche.

Versuch 1. Anodenflüssigkeit: 0,07 % K_2MnO_4, 0,25 % KOH.

1. Nickelanode:		1. a) Platinanode:	
1,013 Volt	-11×10^{-7} Amp.	$-8,0 \times 10^{-7}$ Amp.	
1,217	− 2	− 2,0	
1,319	+ 0,2	+ 0,3	
1,422	+ 2,5	+ 1,4	
1,525	+ 3,7	+ 2,3	
1,625	+ 4,7	+ 3,4	
1,727	+ 7,0	+ 6,6	
1,829	+ 12,3	+ 12,3	
1,932	+ 18,4	+ 19,0	

Versuch 2. Anodenflüssigkeit: 0,25 % K_2MnO_4, 1 % KOH.

2. Nickelanode:		2. a) Platinanode:	
1,013 Volt	$-11,3 \times 10^{-7}$ Amp.	$-9,8 \times 10^{-7}$ Amp.	
1,217	− 0,7	− 3,4	
1,319	+ 1,5	+ 0,4	
1,422	+ 4,4	+ 4,7	
1,525	+ 7,3	+ 7,7	
1,625	+ 10,0	+ 8,3	
1,727	+ 12,5	+ 10,0	
1,829	+ 16,3	+ 14,7	
1,932	+ 21,6	+ 21,0	

Versuch 3. Anodenflüssigkeit: 0,5 % K_2MnO_4, 2 % KOH.

3. Nickelanode:		3. a) Platinanode:	
1,013 Volt	-7×10^{-7} Amp.	$-3,8 \times 10^{-7}$ Amp.	
1,217	− 2,6	0	
1,319	+ 0,6	+ 0,3	
1,422	+ 4,0	+ 0,4	
1,525	+ 9,0	+ 0,5	
1,625	+ 14,0	+ 0,8	
1,727	+ 18,2	+ 2,6	
1,829	+ 22,3	+ 8,8	
1,932	+ 27	+ 17,6	

Versuch 4. Anodenflüssigkeit: 0,925 % K_2MnO_4, 4 % KOH.

	4. Nickelanode:	4. a) Platinanode:
1,013 Volt	-5×10^{-7} Amp.	-15×10^{-7} Amp.
1,217	− 0,3	0
1,319	+ 1,2	+ 0,4
1,422	+ 5,0	+ 0,4
1,525	+ 8,5	+ 0,4
1,625	+ 12,4	+ 1,2
1,727	+ 16,5	+ 6,0
1,829	+ 22,0	+ 15,0
1,932	+ 29,3	+ 26

Versuch 5. Anodenflüssigkeit: 1,05 % K_2MnO_4, 4,2 % KOH.

	5. Nickelanode:	5. a) Platinanode:
1,013 Volt	$-6{,}8 \times 10^{-7}$ Amp.	$-1{,}0 \times 10^{-7}$ Amp.
1,217	− 1,5	+ 0,2
1,319	+ 1,5	+ 0,3
1,422	+ 6,8	+ 0,4
1,525	+ 13,5	+ 0,6
1,625	+ 20,9	+ 1,2
1,727	+ 28,4	+ 3,4
1,829	+ 35,8	+ 7,5
1,932	+ 42,3	+ 12,3

Versuch 6. Anodenflüssigkeit: 1,5 % K_2MnO_4, 5 % KOH.

	6. Nickelanode:	6. a) Platinanode:
1,013 Volt	$-14{,}7 \times 10^{-7}$ Amp.	$-0{,}8 \times 10^{-7}$ Amp.
1,217	− 3,2	± 0
1,319	+ 2,5	+ 0,3
1,422	+ 9,8	+ 0,3
1,525	+ 17,3	+ 1,0
1,625	+ 25,4	+ 1,8
1,727	+ 33,6	+ 3,7
1,829	+ 41,8	+ 14,0
1,932	—	+ 25,0

Versuch 7. Anodenflüssigkeit: 2 % K_2MnO_4, 8 % KOH.

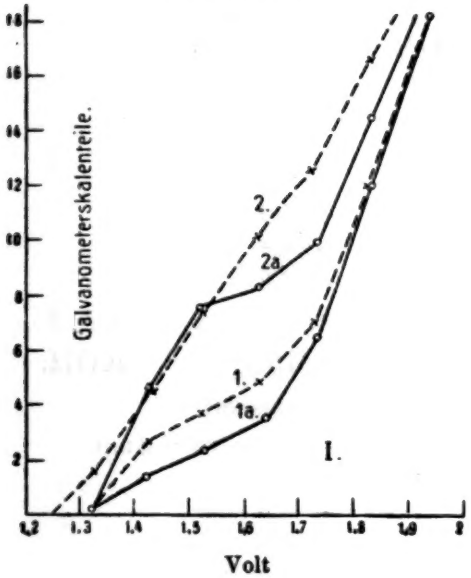
	7. Nickelanode:	7. a) Platinanode:
1,013 Volt	$-4{,}4 \times 10^{-7}$ Amp.	$-9{,}7 \times 10^{-7}$ Amp.
1,217	− 0,6	− 1,0
1,319	+ 1,4	+ 1,7
1,422	+ 5,6	+ 6,7
1,525	+ 10,2	+ 12,3
1,625	+ 17,2	+ 18,7
1,727	+ 23,5	+ 25,3
1,829	+ 30,0	+ 31,8
1,932	+ 36,3	+ 38,2

Versuch 8. Anodenflüssigkeit: 4 % K_2MnO_4, 16 % KOH.

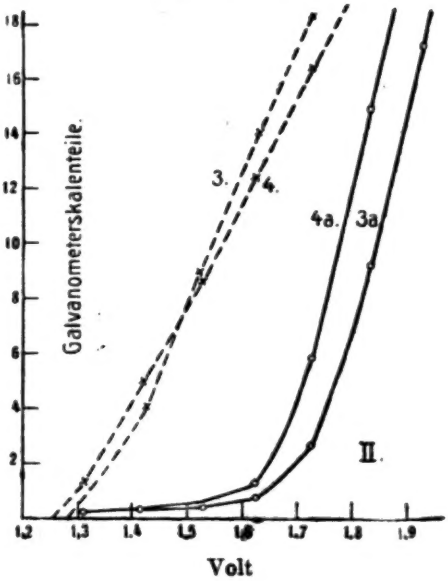
8. Nickelanode:		8. a) Platinanode:	
1,013 Volt	$-$ 9,3 × 10^{-7} Amp.	$-$ 20,7 × 10^{-7} Amp.	
1,217	$-$ 1,4	$-$ 2,7	
1,319	+ 4,7	+ 3,0	
1,422	+ 11,4	+ 10,8	
1,525	+ 19	+ 21,6	
1,625	+ 26,6	+ 32,8	
1,727	+ 34,2	+ 43,8	
1,829	+ 42	—	

In den folgenden Zeichnungen sind die Resultate graphisch wiedergegeben:

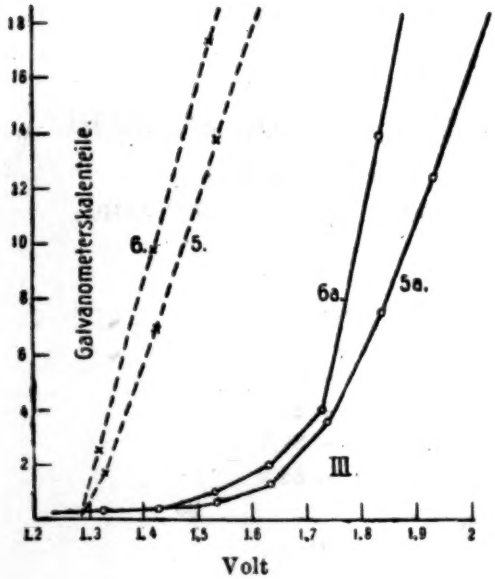
Tafel 9.



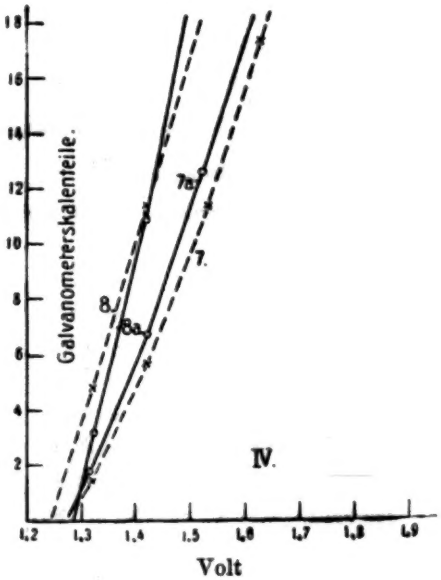
Tafel 10.



Tafel 11.



Tafel 12.



Betrachten wir zunächst die mit Nickelanoden erhaltenen Versuchsergebnisse. Die Stromstärkespannungskurven lassen bei Anwendung von Anodenlösungen, welche 4, 2, 1,5 und 1 % Kaliummanganat enthalten, keine deutlichen Knickpunkte in ihrem Verlauf im positiven Teile des Koordinatensystems erkennen. Man kann sie praktisch vielmehr als gerade Linien ansehen. Wendet man verdünntere Anodenlösungen an, so erhält man bei einem Gehalt derselben an 0,5 % und 0,25 % K_2MnO_4 zwar nur einen undeulichen, bei einem Gehalt derselben an 0,07 % K_2MnO_4 aber einen sehr scharfen Knickpunkt in der Stromstärkespannungskurve.

Am Platin liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Auch hier stellen die mit höher konzentrierten Manganatlösungen erhaltenen Stromstärkespannungskurven gerade Linien dar. Während aber beim Nickel schon 1 prozent. Maganatlösungen in den Stromstärkespannungskurven keinen Knickpunkt mehr erkennen lassen, fallen sie bei Verwendung von Platinanoden erst bei 2 prozent. Lösungen fort.

Die Vorgänge der anodischen Oxydation lassen sich in zwei Klassen einteilen. Bei der einen Klasse von Reaktionen bedingt die anodische Oxydation entweder Verminderung des Wasserstoff- oder Vermehrung des Sauerstoffgehaltes der zu oxydierenden Substanz. Hierher gehört die Oxydation von Äthylalkohol zu Acetaldehyd und Essigsäure. Die zweite Klasse von Oxydationsvorgängen umfaßt solche Reaktionen, welche lediglich eine Vermehrung der positiven Ladungen von Kationen oder aber eine Verminderung von negativen Ladungen von Anionen hervorbringen. Zu dieser Klasse gehört die Überführung von Ferrosalzen in Ferrisalze und die Umwandlung von Kaliummanganat in Kaliumpermanganat.

Über die Formulierung der ersten Klasse von Oxydationserscheinungen kann ein Zweifel nicht bestehen, denn sie beruhen auf der Wirkung des anodisch entladenen Sauerstoffs auf die zu oxydierende Substanz:

$$CH_3CH_2OH + O \longrightarrow CH_3CHO + H_2O,$$
$$CH_3CHO + O \longrightarrow CH_3COOH.$$

Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei denjenigen Oxydationsprozessen, welche lediglich eine Ladungsänderung

von Ionen bewirken. Für die Oxydation des Kaliummanganats kommen beispielsweise zwei Formulierungen in Frage:

1. $2\,MnO_4'' + O + H_2O \longrightarrow 2\,MnO_4' + 2OH'$.
2. $MnO_4'' + \oplus \longrightarrow MnO_4'$.

Nur in der ersten Gleichung wird dem anodisch entladenen Sauerstoff eine Bedeutung für die Oxydation beigemessen, nicht dagegen in der zweiten. Hier sättigt der Strom an der Anode lediglich eine negative Ladung des Manganations ab. Wegen ihrer Einfachheit wurde früher dieser Formulierung des Oxydationsvorganges fast allgemein der Vorzug gegeben. Neuerdings sind gegen die Richtigkeit dieser Auffassung berechtigte Zweifel erhoben worden. Namentlich hat Nernst darauf hingewiesen, daß sich diese Anschauung nicht mit den Folgerungen des Faradayschen Gesetzes in Einklang bringen läßt. Auch Diethelm und Foerster[1]) haben gegen diese Formulierung Bedenken erhoben und für die kathodische Umwandlung des vierwertigen Titanions in das dreiwertige die Unzulässigkeit derselben bewiesen. Die Ladungsänderungen bewirkenden elektrochemischen Oxydationen sind Ionenreaktionen, die mit sehr großer Geschwindigkeit verlaufen. Werden sie nicht durch anodisch entladenen Sauerstoff, sondern lediglich durch reine Ladungsentziehung bewirkt, so sollte die Art des angewandten Anodenmaterials ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit dieses Vorganges sein. Dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß die Entladung von Manganationen an Anoden von verschiedenem Material gleich rasch erfolgt. Für die gegenteilige Annahme liegen aber bisher noch keine Beobachtungen vor.

Elektrodenvorgänge, die mit sehr großer Geschwindigkeit vor sich gehen, zeigen nun, worauf unseres Wissens Haber zuerst hinwies, charakteristische Stromstärkespannungskurven. Letztere besitzen die Form gerader Linien. Legt man beispielsweise an die Elektroden eines Bades, dessen Anodenraum eine anodisch sehr schnell oxydierbare Lösung enthält, eine stetig wachsend elektromotorische Kraft an, so zeigt ein in den Stromkreis eingeschaltetes Galvanometer in dem Augenblick, wo die angelegte EMK. so groß geworden ist, daß das

[1]) Z. phys. Chem. 62, 129 (1908).

Anodenpotential das Eigenpotential der Lösung überschreitet, einen die Zelle passierenden kräftigen Strom an. In diesem Augenblicke setzt also schon die Oxydation in beträchtlichem Umfange ein. Der anodisch abgeschiedene Sauerstoff wird also in dem Maße, wie er entladen wird, verbraucht. Trägt man nun die Anodenpotentiale auf die Abszisse, die dazu gehörigen Stromstärken auf der Ordinate eines Koordinatensystems ab und verbindet die erhaltenen Punkte miteinander, so entsteht eine gerade Linie. Anders verläuft dagegen die Stromstärkespannungslinie, wenn eine elektrolytische Oxydation nur mit mäßiger Geschwindigkeit verläuft. Dann wird nur ein Teil des entladenen Sauerstoffs verbraucht, ein anderer Teil hat aber Zeit, in gasförmigen Zustand überzugehen. Dies äußert sich in den Stromstärkespannungskurven durch das Auftreten eines mehr oder weniger deutlichen Knickpunktes.

Wie unsere Versuche zeigen, verläuft die Oxydation des Manganats — eine hohe Konzentration desselben vorausgesetzt — mit sehr großer Geschwindigkeit. Erst bei niederer Manganatkonzentration weisen die Stromstärkespannungskurven Knickpunkte auf, ein Beweis dafür, daß hier Sauerstoff unbenutzt entweicht. Daß diese Knickpunkte dem entweichenden gasförmigen Sauerstoff entsprechen und nicht etwa auf Bildung von Übergangswiderständen zurückzuführen sind, dafür spricht vor allen Dingen, daß sie nur in verdünnter Lösung auftreten. Übergangswiderstände sollten sich aber auch in konzentrierten Manganatlösungen bemerkbar machen.

Weiterhin zeigen aber unsere Versuche auch, daß die Oxydation des Kaliummanganats nicht unbegrenzt schnell erfolgt, wie man das erwarten sollte, falls sie in einer lediglichen Ladungsänderung beruhen würde. Wie man aus dem Verhalten der verdünnten Manganatlösungen ersieht, ist der Geschwindigkeit der Maganatoxydation vielmehr eine Grenze gesetzt.

Hiergegen kann man einwenden, daß lediglich Verarmung der Anodenumgebung an Manganat die Veranlassung zur Bildung von gasförmigem Sauerstoff ist. Ganz läßt sich die Möglichkeit dieses Einflusses auf die Versuchsergebnisse nach unseren, im vorhergehenden mitgeteilten Beobachtungen nicht leugnen, wenn er bei den von uns angewandten sehr geringen

Stromstärken auch nur von sehr untergeordneter Bedeutung sein kann. Im ungünstigsten Falle könnte er aber höchstens die von uns angegebene Grenze zwischen den gekrümmten und geraden Stromstärkespannungslinien liefernden Manganatkonzentrationen verschieben. Man könnte nun schließlich noch annehmen, daß bei Anwendung verdünnter Manganatlösungen außer der Entladung von Manganationen zu Permanganationen auch noch in beträchtlichem Umfange Entladung von Hydroxylionen zu gasförmigem Sauerstoff nebenher geht. Doch wäre dann wiederum nicht leicht einzusehen, weshalb an Platin, an dem nach Coehn und Osaka[1]) die Sauerstoffentwicklung ein negativeres Potential als an Nickel erfordert, diese Sauerstoffbildung bei Anwesenheit des Kaliummanganats leichter erfolgt als unter den gleichen Bedingungen an Nickel. Man hätte das Gegenteil erwarten sollen. Vielmehr scheinen die Verhältnisse wohl so zu liegen, daß die Oxydation des Manganations zum Permanganation unter dem Einflusse anodisch entladenen Sauerstoffs vor sich geht. Sie erfolgt an Platin schwerer als an Nickel.[2]) Hierfür sprechen auch die von uns an Nickel und Eisen gemachten Erfahrungen. Wir betrachten diese Frage übrigens noch keineswegs als erledigt, werden vielmehr noch weitere Versuche — in anderer Form — ausführen, um die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der anodischen Manganatoxydation von der angewandten Anodenart darzutun. Die von anderer Seite über die elektrochemische Oxydation des Kaliummanganats mitgeteilten Beobachtungen veranlaßten uns nur, schon jetzt unsere Arbeit zu publizieren, um uns einen Anteil an der Bearbeitung dieser Reaktion für die Zukunft zu sichern.

VII. Die Zersetzung alkalischer Permanganatlösungen.

Beim Eindampfen der alkalischen Kaliumpermanganatanodenlauge war uns die nicht unbeträchtliche Umwandlung des Kaliumpermanganats in Kaliummanganat recht unbequem. Sie erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,KOH + 2\,KMnO_4 \longrightarrow 2\,K_2MnO_4 + H_2O + O.$$

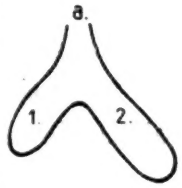
[1]) Siehe oben.

[2]) Vergl. hierzu Seite 359 und 366 dieser Abhandlung.

Über die Bildung von gasförmigem Sauerstoff aus neutralen und sauren Kaliumpermanganatlösungen liegen zahlreiche Versuche von V. Meyer[1]) und seinen Schülern, sowie von H. N. Morse[2]) und seinen Mitarbeitern vor. Aus den Untersuchungen der genannten Forscher ist zu entnehmen, daß saure Lösungen des Kaliumpermanganats durch leicht oxydierbare Gase (H_2 usw.) unter gleichzeitiger Entbindung gasförmigen Sauerstoffs zersetzt werden. Auch Braunstein zersetzt freie Übermangansäure unter Sauerstoffentwicklung. Kaliumpermanganatlösungen sind nur haltbar bei Abwesenheit von Braunstein. Ist letzterer in ihnen suspendiert, so geben sie ebenfalls Sauerstoff ab. Mit den bei der Zersetzung neutraler und alkalischer Kaliumpermanganatlösungen durch leicht oxydable Substanzen ($Na_2S_2O_3$, C_2H_5OH usw.) entstehenden Niederschlägen beschäftigte sich Gröger.[2])

Uns interessierte es vor allen Dingen festzustellen, ob Kaliumpermanganatlösungen bei Abwesenheit reduzierender Stoffe bzw. bei Abwesenheit der Oxyde des Mangans auch in Gegenwart sehr großer Mengen Kalilauge in der Hitze noch beständig sind. Weiterhin war es wichtig festzustellen, ob die verschiedenen Oxyde des Mangans verschieden starken Einfluß auf die Zersetzung des Kaliumpermanganats haben würden.

Am zweckmäßigsten war für unsere Untersuchung ein Zweischenkelrohr von beistehender Gestalt, welches schon vielfach für analoge Versuche angewandt worden ist. In den einen der beiden Schenkel wurde Kalilauge und in den anderen eine Lösung des Kaliumpermanganats gebracht. Das Gefäß wurde in ein siedendes Wasserbad gestellt, und nachdem es die Temperatur desselben angenommen hatte, das Gasableitungsrohr *a* mit einem Eudiometerrohr, welches mit Wasser gefüllt war, verbunden. Wir erhitzten das Reaktionsgefäß nun so lange, bis keine Luftblasen mehr aus demselben entwichen. War dieser Zeitpunkt gekommen, so



[1]) C.-Bl. **96**, II, S. 1081; **97**, I, S. 15, S. 358.

[2]) C.-Bl. **96**, II, S. 122; **98**, II, S. 532; **1900**, I, S. 1200; s. a. Olsen u. White, C.-Bl. **1903**, I, S. 951. — Die Literaturangaben machen keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

[3]) Chem. Ztg. **18**, S. 743.

wurden die beiden Flüssigkeiten durch entsprechende Neigung der Reaktionsgefäße miteinander gemischt und die in einer bestimmten Zeit entwickelten ccm Sauerstoff im Eudiometerrohr abgelesen. In den folgenden Tabellen und Kurven sind die erhaltenen Werte wiedergegeben.

Versuch 1. Es wurden miteinander eine Lösung von 1 g $KMnO_4$ in 25 ccm H_2O und 10 g KOH in 50 ccm H_2O gemischt. Beim Mischen wurden im Eudiometerrohr 0,75 ccm Sauerstoff aufgefangen. Obgleich die Lösung noch 1 Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt wurde, konnte eine weitere Sauerstoffentwicklung doch nicht mehr beobachtet werden. Dieser Versuch wurde mit dem gleichen Ergebnisse verschiedene Male wiederholt.

Die geringe Menge Sauerstoff verdankt ihre Bildung dem Umstande, daß das Kaliumpermanganat und Kaliumhydroxyd des Handels stets Spuren von Verunreinigungen enthalten. Wurden beide Verbindungen vorher gereinigt, so wurde überhaupt kein Sauerstoff erhalten (s. Versuch 2).

Versuch 2. Bei den im folgenden angewandten Lösungen wurde reines Kaliumhydroxyd und Kaliumpermanganat angewandt. Die durch Mischen der Kalilauge mit der Kaliumpermanganatlösung erhaltenen Reaktionsflüssigkeiten enthielten:

KOH:	10	13,3	20	20	21	26 %
$KMnO_4$:	1	1,3	2	2	2,9	4 „.

In keinem Falle konnten wir Sauerstoff erhalten.

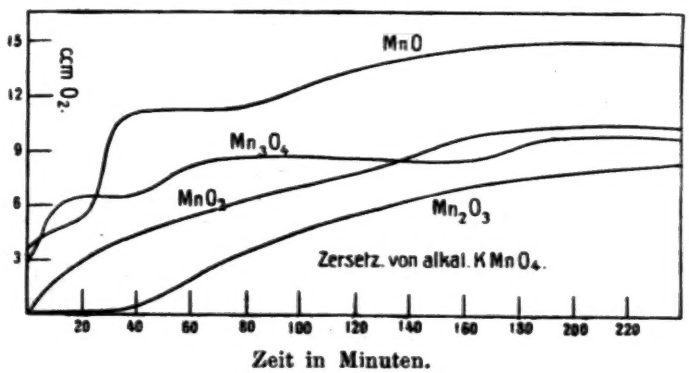
Reines Kaliumpermanganat entwickelt also bei 100° mit reiner Kalilauge keinen Sauerstoff.

Versuch 3. Folgende Versuche wurden unternommen, um zu ermitteln, ob durch Oxyde des Mangans die Zersetzung alkalischer Permanganatlösungen veranlaßt wird. Die Reaktionsflüssigkeit enthielt nach dem Mischen 1 % Kaliumpermanganat und 10 % Kaliumhydroxyd. Beim Zusatz folgender Sauerstoffverbindungen des Mangans wurden die unten angegebenen Sauerstoffmengen erhalten.

a) MnO		b) Mn_2O_3		c) MnO_2		d) MnO_2 erhitzt = Mn_3O_4	
Zeit	Es wurden in Summa entwickelt O_2 ccm	Zeit	Es wurden in Summa entwickelt O_2 ccm	Zeit	Es wurden in Summa entwickelt O_2 ccm	Zeit	Es wurden in Summa entwickelt O_2 ccm
11,45	0	11,40	0	12,50	0	2,50	—
11,50	4,6	12,3	0,45	12,57	2,0	2,53	3,6
12,3	5,3	12,7	0,45	1,2	2,6	2,56	4,0
12,10	6,0	12,19	0,45	1,21	3,7	2,59	5,5
12,13	8,1	12,38	2,2	1,35	4,8	3,4	6,4
12,19	9,8	12,52	3,25	1,47	5,2	3,16	6,5
12,22	11,1	1,29	5,0	1,54	5,75	3,34	6,8
12,30	11,5	2,10	6,6	2,14	6,55	3,40	7,8
12,52	11,5	3,40	6,95	2,23	6,9	3,45	7,8
2,10	14,2	5,8	7,3	2,39	7,3	4,00	8,4
3,45	15,2	6,45	7,4	2,56	8,25	4,30	8,8
5,4	16,2			3,6	8,8	5,00	8,8
5,29	17,5			3,40	9,8	6,00	9,4
5,39	18,4			4,00	10,35	6,50	9,6
				4,50	10,4		
				6,00	10,7		
				7,15	10,75		

In der folgenden Tafel sind die erhaltenen Daten graphisch wiedergegeben.

Tafel 13.



Die Versuche zeigen, daß am meisten Sauerstoff innerhalb von 4 Stunden bei Zusatz von MnO erhalten wird, und zwar ist die Sauerstoffentwicklung zu Beginn des Versuches am raschesten. Auch Mn_3O_4 entwickelt die Hauptmenge Sauerstoff im ersten Versuchsstadium, und zwar entspricht die in Gegen-

wart von Mn_3O_4 in 4 Stunden erhaltene Sauerstoffmenge nahezu der mit MnO_2 in derselben Zeit erhaltenen. Am wenigsten wirksam scheint Mn_2O_3 zu sein.

Versuch 4. Um den Einfluß der Braunsteinmenge auf die Zersetzung von alkalischer Permanganatlösung kennen zu lernen, wurden folgende Versuche gemacht. Bei ihnen enthielt die Reaktionsflüssigkeit 2 % Kaliumpermanganat und 20 % Kaliumhydroxyd.

a) 0,5 g MnO_2		b) 1 g MnO_2	
Zeit	ccm O_2	Zeit	ccm O_2
11,41	—	3,34	—
11,45	6,0	3,36	14,3
11,51	9,7	3,38	17,7
11,55	11,5	3,39	22,4
11,59	12,5	3,40	22,4
12,3	13,7	3,44	23,2
12,9	14,7	3,47	24,6
12,13	15,7	3,51	25,0
12,17	16,0	3,54	25,7
12,21	16,7	3,57	27,0
12,25	17,2	4,32	35,0
12,37	18,4	5,30	43,1
1,22	22,3	6,19	44,6
1,26	22,7	7,21	60,6
1,30	22,8	7,23	60,9
1,40	23,3	7,25	62,0
2,50	27,8	7,29	62,3
3,11	28,1	—	—
3,41	28,8	—	—

Wie man sieht, erhöht der Zusatz der doppelten Menge Braunstein zu der Kaliumpermanganatlösung deren Zersetzungsgeschwindigkeit in ganz beträchtlicher Weise. Die Kurven dieser Versuche finden sich (S. 388) auf der Tafel der folgenden Versuchsreihe.

Versuch 5. Folgende Versuche zeigen im Zusammenhang mit den vorhergehenden, daß die Zersetzung einer alkalischen Kaliumpermanganatlösung unter dem Einfiuß von Braunstein um so rascher vor sich geht, je mehr sie Kaliumpermanganat enthält. Untersucht wurden Lösungen, welche

20 % Kalilauge enthielten und deren Gehalt an Kaliumpermanganat 2 % (s. o.) 3 % und 4 % betrug. Die Menge des zugefügten Braunsteins betrug in jedem Falle 0,5 g.

a) 3 % $KMnO_4$; 20 % KOH		b) 4 % $KMnO_4$; 20 % KOH	
Zeit	ccm O_2	Zeit	ccm O_2
3,30	—	1,23	—
3,32	12,5	1,24	7,8
3,36	15,2	1,27	13,6
3,38	15,35	1,32	19,1
3,39	15,8	1,37	22,3
3,40	16,5	1,40	23,3
3,44	17,1	1,47	25,4
3,47	17,9	2,45	33,6
3,51	18,3	3,6	34,7
3,57	19,5	3,14	35,6
4,32	23,8	3,49	37,1
5,30	28,6	5,40	40,5
6,19	31,1	6,50	45,0
7,21	34,2	—	—
7,23	34,6	—	—
7,25	35,0	—	—
7,29	35,15	—	—

Genau so wie Braunstein, wirken auch solche Stoffe auf eine alkalische Kaliumpermanganatlösung ein, welche in Berührung mit dieser Braunstein geben, also sehr viele organische Substanzen, z. B. Filtrierpapier.

Will man deshalb eine alkalische Kaliumpermanganatlösung eindampfen, ohne Verluste an $KMnO_4$ durch Bildung von K_2MnO_4 befürchten zu müssen, so ist es nötig, sie vor Staub usw. zu schützen.

VIII. Oxydation von Kaliummanganat in Gegenwart von Kaliumcarbonat.

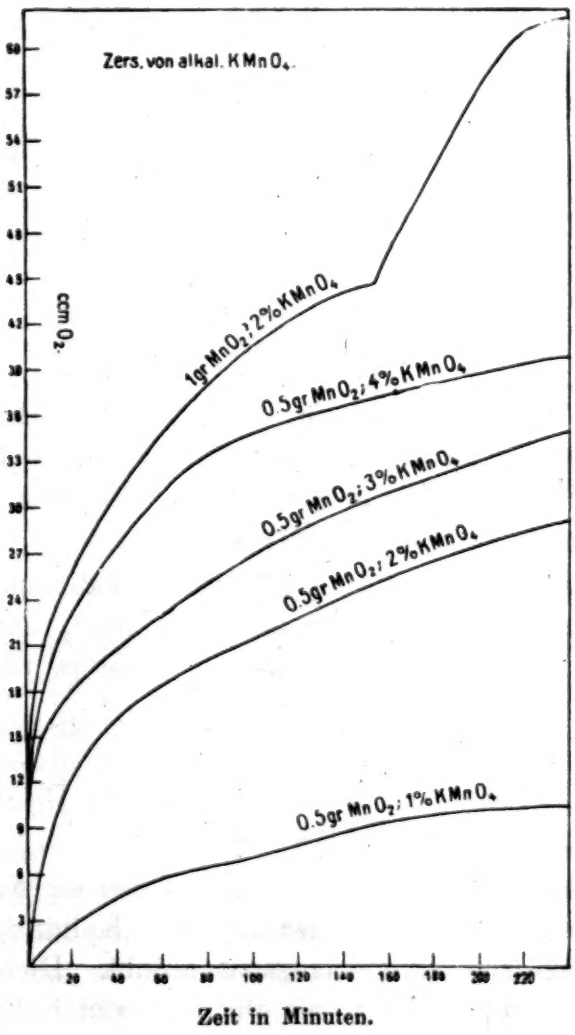
Zum Schluß möchten wir noch auf den eigenartigen Einfluß hinweisen, den die Gegenwart von Kaliumcarbonat auf die Oxydation von Kaliummanganat ausübt. Diese Beobachtung machten wir zufällig, als wir eine viel Kaliumhydroxyd

haltende Lösung von Manganat elektrolysierten, welche zur Herstellung von festem Kaliummanganat eingedampft worden war und dabei reichlich Kohlensäure aufgenommen hatte.

Versuch 1. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den früher angegebenen Stromausbeuteversuchen. Anode: Nickel. Anodenflüssigkeit: 120 ccm einer 12 % K_2MnO_4 und 42 % K_2CO_3 und KOH haltenden Lösung. Stromstärke: 2,2 A. Stromdichte: 0,018 A./qcm. Die Klemmenspannung betrug anfangs 2,12, am Schlusse der Elektrolyse 2,02 Volt.

Die folgende Tabelle (S. 389) gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Tafel 14.



ccm Knallgas	Aus dem Anodenraum entw. O_2	ccm Knallgas	Aus dem Anodenraum entw. O_2	ccm Knallgas	Aus dem Anodenraum entw. O_2
80	9,8	200	44,4	200	48,0
100	12,2	150	41,1	200	41,8
170	23,0	150	39,4	200	43,0
200	28,0	200	47,0	200	42,0
150	29,0	200	46,4	200	41,0
150	29,7	200	48,6	200	47,0
200	40,4	200	49,0	200	43,0
150	31,2	200	46,0	200	40,0
150	32,4	200	44,0	200	60,6

Obgleich die Manganatkonzentration doppelt so groß ist, wie bei früheren Versuchen, so ist die Stromausbeute eine sehr geringe. Sie nimmt auch nicht, wie bei den früheren Versuchen, mit fortschreitender Elektrolyse regelmäßig ab, sondern nimmt bald zu, bald wieder ab.

Versuch 2. Anodenflüssigkeit: 270 ccm einer 10 % K_2MnO_4 und 25 % K_2CO_3 und KOH haltenden Lösung. Stromstärke: 3 A. Stromdichte: 0,015 A./qcm. Die Anodenflüssigkeit wurde gut gerührt.

ccm Knallgas	Aus dem Anodenraum entw. O_2	ccm Knallgas	Aus dem Anodenraum entw. O_2	ccm Knallgas	Aus dem Anodenraum entw. O_2
50	—	50	6,8	50	13,0
50	—	50	8,2	50	14,0
50	—	50	8,4	50	14,6
50	—	50	8,6	50	14,8
50	—	Beim Unterbrechen		50	12,4
50	—	der Elektrolyse ent-		50	14,4
50	—	wick. die Anodenlös.		50	14,8
50	—	in 17 Min. 9,4 ccm O_2!		50	15,7
50	1,8	50	8,0	Nach dem Unterbrechen	
50	2,8	50	10,0	der Elektrolyse ent-	
50	2,8	50	10,8	wickelte die Anodenlös.	
50	4,2	50	12,0	in 17 Min. 23,6 ccm O_2!	
50	4,4	50	11,8	50	14,0
50	4,3	50	12,5	50	15,6
50	8,1	50	12,5	50	15,4
50	8,6	50	14,2	50	15,0

Zänächst macht sich bei diesem Versuche wiederum der günstige Einfluß des Rührens auf die Stromausbeute geltend. Doch nimmt trotzdem die Stromausbeute auch bei diesem Versuche wieder sehr rasch ab. Als wir nach längerer Dauer der Elektrolyse diese unterbrachen, gab die Anodenlösung freiwillig in 17 Minuten 9,4 ccm Sauerstoff ab. Bei Wiederaufnahme der Elektrolyse zeigte die Stromausbeute einen höheren Betrag als vor der Unterbrechung. Nachdem die Elektrolyse wieder einige Zeit lang in Betrieb war, wurde sie abermals abgestellt. Jetzt wurden von der Anodenlösung in 17 Minuten 23,6 ccm Sauerstoff abgegeben. Die Anodenlösung enthielt wiederum mehr Manganat als vor der Stromunterbrechung, und die Stromausbeute stieg deshalb bei Wiederbeginn der Elektrolyse etwas an.

Versuch 3. Bei diesem Versuche enthielt die Anodenlösung 8% K_2MnO_4 und 30% K_2CO_3 und KOH. Die Elektrolyse wurde unter den gleichen Bedingungen wie die vorhergehende ausgeführt.

Stromstärke: 4 A. Stromdichte: 0,02 A./qcm. Sobald der Anodenlösung eine 200 ccm Knallgas entsprechende Strommenge zugeführt worden war, unterbrachen wir den Strom und ermittelten die von der Anodenlösung abgegebene Sauerstoffmenge.

Elektrolyse		Sauerstoffentwicklung der Anodenflüssigkeit	
ccm Knallgas	Aus der Anodenzelle entw. O_2	Dauer der Unterbrechung	ccm O_2
200	5,5	5 Min.	0
200	18,2	5	0
200	29,8	5	0
200	45,4	60	0
200	44,8	—	—
200	50,7	5	1,2
100	26,2	5	1,4
100	30,5	5	1,7
100	27,8	5	1,7
100	29,9	5	1,8
200	57,6	5	2,6
200	59,2	5	2,8
200	60,0	5	2,9
200	60,3	5	3,3
		108	79,8 ccm

Elektrolyse		Sauerstoffentwicklung der Anodenflüssigkeit	
ccm Knallgas	Aus der Anodenzelle entw. O_2	Dauer der Unterbrechung	ccm O_2
200	45,0	5 Min.	0,4
200	51,3	5	0
200	53,4	5	0,3
200	56,6	5	1,4
200	58,0	5	1,6
200	59,7	5	2,0
200	60,0	5	2,4
200	60,2	5	2,4 ccm

Aus diesem Versuche geht hervor, daß der Anodenlösung erst eine bestimmte Strommenge zugeführt werden muß, ehe sie freiwillig Sauerstoff entwickelt. Bei einem anderen, hier nicht wiedergegebenen Versuche zeigte sich, daß die in der Zeiteinheit von der Anodenlösung entwickelte Sauerstoffmenge mit der Elektrolysendauer zunimmt, ein Maximum erreicht und schließlich wieder geringer wird. Bei dem eben angeführten Versuche 3 war die Anodenflüssigkeit grün geworden, als sie eine größere Sauerstoffmenge abgegeben hatte.

Es fragt sich nun, worauf das eigentümliche Verhalten der Kaliumcarbonat haltenden Manganatlösung zurückgeführt werden muß. Am einfachsten läßt sich die bei den Versuchen erhaltene geringe Stromausbeute erklären. Hier gibt uns die Beobachtung der zeitlichen Änderung des Anodenpotentials sofort den Grund an.

Versuch 4. Dieser Versuch wurde in der auf Seite 363 angegebenen Weise ausgeführt. Die Anode und Kathode bestanden aus Nickelblech.

Kathodenflüssigkeit: 200 ccm einer 2prozent. Kalilauge.

Anodenlösung: 200 ccm einer 2 % K_2MnO_4, 10 % K_2CO_3 und 10 % KOH haltendenLösung.

Stromstärke: 0,5 A. Stromdichte: 0,0125 A./qcm.

Die Kette Ni-Anode/K_2MnO_4, KOH/KCl, HgCl/Hg zeigte eine EMK. von 0,28 Volt. Auf Zusatz von 10 % K_2CO_3 stieg sie auf 0,29 Volt.

Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt
3,15	418	3,40	564	4,05	606	4,30	632
3,20	496	3,45	574	4,10	612	4,35	636
3,25	520	3,50	582	4,15	616	4,40	636
3,30	540	3,55	588	4,20	620	5,10	652
3,35	554	4,00	593	4,25	628	6,30	682
						7,10	710

Nach Ausschalten des Stromes zeigte die Kette Ni-Anode/K_2MnO_4, KOH/KCl, HgCl/Hg eine EMK. von 0,41 Volt.

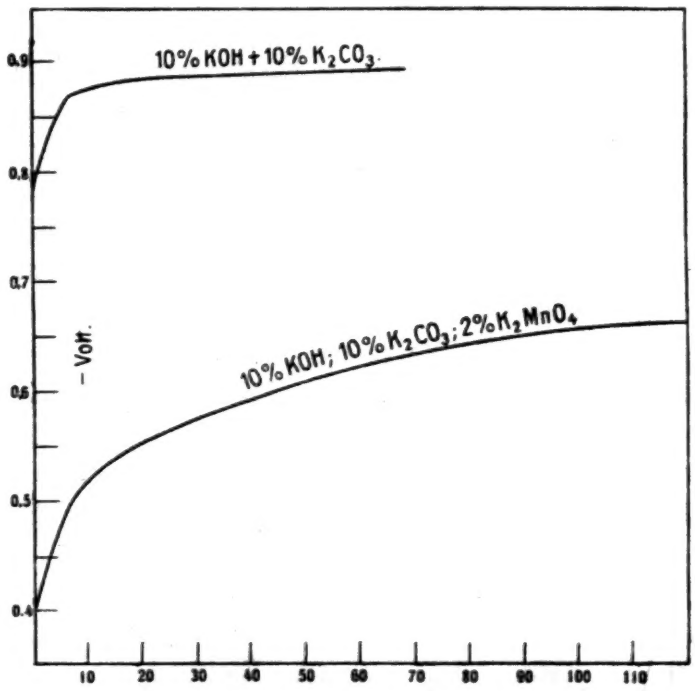
Dieser Versuch zeigt, daß kurz nach Beginn der Elektrolyse das Anodenpotential den maximalen Eigenpotentialwert der Anode überschritten hat, es ist schon nach 5 Minuten auf − 1,06 Volt gefallen. Schon in diesem Anfangsstadium sind also die Bedingungen gegeben, daß ein nicht unbeträchtlicher Teil der Stromarbeit zur anodischen Sauerstoffentwicklung verwandt wird und für die Manganatoxydation verloren geht. Auffallender Weise erreicht aber das Anodenpotential bei obigem Versuche trotz sehr lange dauernder Elektrolyse niemals einen so negativen Betrag, wie bei den entsprechenden Versuchen ohne Kaliumcarbonat. Elektrolysiert man eine Lösung von Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxyd ohne Manganat, so erhält man dagegen Werte für das Anodenpotential, welche denen ohne Kaliumcarbonat sehr nahe liegen. Der weniger negative Wert des Anodenpotentials bei dem eben mitgeteilten Versuche steht wohl mit der freiwilligen Sauerstoffabgabe der Anodenlösung in Zusammenhang.

Versuch 5. Kathodenlösung, Stromdichte usw. wie bei dem Versuch 4. Anodenlösung: 200 ccm einer 10 % KOH und 10 % K_2CO_3 haltenden Lösung.

Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt	Zeit	$\times 10^{-3}$ Volt
5,15	746	5,30	878	5,45	886	6,05	886
5,20	860	5,35	882	5,50	886	6,10	886
				5,55	886		
5,25	872	5,40	886	6,00	886	6,15	886

Dieser Versuch wurde schon vorhin bei Versuch 5 besprochen. In folgender Tafel sind die beiden Versuche graphisch dargestellt.

Tafel 15.



Dauer der Elektrolyse in Minuten.

Viel schwieriger, als die Frage nach der Ursache der schlechten Stromausbeuten, läßt sich die Frage nach dem Grunde für die freiwillige Sauerstoffentwicklung beantworten. Der Gedanke, daß bei der Elektrolyse von kaliumcarbonathaltiger Kaliummanganatlösung an der Anode Kaliumpercarbonat entsteht, welches sich mit Kalilauge und Kaliumpermanganat unter Bildung von Sauerstoff und Kaliummanganat zersetzt, lag nahe, mußte aber fallen gelassen werden, da bei der Elektrolyse von Pottasche unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen kein Percarbonat entsteht. Die Annahme, daß die Percarbonatbildung durch eine Spur Manganat begünstigt werde, war leicht durch den Versuch zu widerlegen. Ebenso ergab eine Lösung von 4% Kaliumpermanganat mit einem Pottaschegehalt von 50% nach längerer Elektrolyse keine freiwillige Sauerstoffentwicklung. Dagegen war auffallend, daß

ein Teil der anodischen Stromarbeit für eine noch unbekannte Reaktion verbraucht wurde, da wir weniger Sauerstoff bei dieser Elektrolyse erhielten, als erwartet werden mußte. Ein Zusatz von 10—20 % Kaliumhydroxyd zur eben genannten Kaliumpermanganatlösung war auf das Versuchsergebnis ohne Einfluß. Bei einem Gehalt der Anodenlösung von 30 % Kaliumhydroxyd trat dagegen nach längerer Elektrolyse freiwillige Sauerstoffentwicklung ein. Daß bei dem letzten Versuche ein Teil des $KMnO_4$ unter dem Einfluß des KOH in K_2MnO_4 übergegangen war, ist aber nicht ohne weiteres zu verneinen. Der Versuch würde dann also den früher beschriebenen entsprechen. Eine gewisse Rolle bei der freiwilligen Sauerstoffentwicklung scheint das Nickel zu spielen, wie folgender Versuch beweist.

Versuch 6. Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie bei den früheren Versuchen. Die Anodenlösung bestand aus 4 g K_2MnO_4, 20 g KOH und 30 g K_2CO_3, gelöst in 100 ccm Wasser. Bei der Elektrolyse mit einer Platinanode konnte nach längerer Elektrolysendauer eine freiwillige Sauerstoffentwicklung der Anodenlösung nach Unterbrechung der Stromzufuhr nicht festgestellt werden. Sie trat aber sofort ein, als wir ein Nickeldrahtnetz in die Lösung brachten. Dieser Versuch spricht dafür, daß bei der Elektrolyse von Kaliummanganatlösungen in Gegenwart von Pottasche und Kalilauge eine noch nicht bekannte Verbindung entsteht, die in Gegenwart von Platin beständig ist, sich aber in Berührung mit Nickel unter Übergang in Kaliummanganat und Bildung von Sauerstoff zersetzt. Auch einige andere Eigenschaften dieser Anodenlösung, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, sprechen sehr dafür, daß in ihr außer Kaliumpermanganat und Kaliummanganat auch noch eine andere Manganverbindung enthalten ist. Doch betonen wir ausdrücklich, daß das eben Gesagte nur Vermutungen sind, die noch der Bestätigung harren. Möglicherweise erledigt sich die Angelegenheit in höchst einfacher Weise. Wir behalten uns vor, darüber später Mitteilung zu machen.

C. Die anodische Oxydation von Natriummanganat zu Natriumpermanganat.

Die anodische Oxydation des Natriummanganats verläuft im wesentlichen genau so wie diejenige des Kaliummanganats.

Wir haben eine Reihe von Versuchen mit Natriummanganat ausgeführt, von denen wir nur den folgenden mitteilen wollen.

Als Anode und Kathode dienten Nickeldrahtnetze. Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 2 prozent. Natronlauge. Die Anodenflüssigkeit war eine Lösung von 10,8 g Natriummanganat und 40 g Natronlauge in 270 ccm Wasser. Bei einer Stromstärke von 2,5 A. betrug die Stromdichte 0,0125 A./qcm. Während der Elektrolyse wurde die Anodenflüssigkeit kräftig gerührt. Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Stromausbeuten wieder.

ccm Knallgas	ccm O_2	ccm des unbenutzten Anoden-O_2	% Stromausbeute	Klemmenspannung
200	66,6	0	100	3,71 V.
200	66,6	0	100	3,70
200	66,6	0	100	3,69
50	16,6	0	100	3,68
50	16,6	0	100	3,68
50	16,6	2,3	86,2	3,68
50	16,6	5	70	3,67
50	16,6	8	52	3,67
50	16,6	13,6	18,4	3,66
50	16,6	16,6	0	3,66
950	316,6	45,5	85,6 %	—

Die Gesamtstromausbeute beträgt also: 85,6 %.

Um aus der Anodenlösung festes Natriumpermanganat zu gewinnen, elektrolysierten wir so lange, bis fast das gesamte überschüssige Natriumhydroxyd entfernt war, d. h. also bis ein Tropfen der Anodenlösung auf Filtrierpapier einen roten, langsam braun werdenden Fleck ergab. Die sehr stark eingedampfte Flüssigkeit liefert dann beim Abkühlen kleine violette Kristalle. In Wasser ist das Natriumpermanganat außerordentlich leicht löslich. Wegen dieser Eigenschaft eignet es sich sehr zur Herstellung anderer, schwerer löslicher Salze der Übermangansäure, z. B. des Calciumpermanganats. Auch Kaliumpermanganat läßt sich in sehr reiner Form gewinnen, wenn man eine konzentrierte Lösung von Natriumpermanganat mit einer konzentrierten Kaliumchloridlösung versetzt.

Auch in der organischen Chemie dürfte es wegen seiner großen Löslichkeit als Oxydationsmittel oftmals dem Kaliumpermanganat vorzuziehen sein.

Zusammenfassung der erhaltenen Versuchsergebnisse.

1. Gutes Durchmischen der Anodenlösung erhöht die Stromausbeuten bei der anodischen Oxydation von Kaliummanganat an Nickelanoden beträchtlich.

2. Sowohl an Nickel-, als auch an Eisenanoden steigt die Gesamt-Stromausbeute mit abnehmender Stromdichte. Doch sind unter sonst gleichen Bedingungen die Stromausbeuten an Nickel bedeutend besser als an letzteren.

3. Der Grund hierfür ist, daß die Oxydation des Kaliummanganats an Nickelanoden leichter erfolgt als an Eisenanoden. Möglicherweise liegt dies daran, daß zwischen durch entstehendes Nickelsuperoxyd als Sauerstoffüberträger wirkt.

4. Mit zunehmender Konzentration der Kalilauge nimmt die Löslichkeit des Kaliumpermanganats in derselben bedeutend ab. Diese Abnahme wurde ermittelt.

5. Die anodische Oxydation des Kaliummanganats verläuft wahrscheinlich unter dem Einfluß von anodisch entladenem Sauerstoff.

6. Der Einfluß der verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Mangans auf die Zersetzung alkalischer Permanganatlösungen wurde ermittelt.

7. In Gegenwart von Kaliumcarbonat wurde ein anormaler Verlauf der anodischen Manganatoxydation beobachtet.

8. Die anodische Natriummanganatoxydation verläuft genau so wie die anodische Kaliummanganatoxydation.

Gießen, Physik.-chem. Laboratorium, März 1910.

Berzelius' Irrtum über den Entdecker des Neutralitätsgesetzes;

von

Max Speter.

In einer für das Schweiggersche Journal aus seiner schwedischen Handschrift bearbeiteten Abhandlung „Über die bestimmten und einfachen Verhältnisse, nach welchen die Bestandtheile der unorganischen Natur verbunden sind“[1]), gibt Berzelius als die bedeutendsten seiner Vorgänger, durch welche seine Arbeit über diese Gegenstände veranlaßt wurde, Bergman, Richter und Wenzel an. Bergman, dessen Schriften den Keim so mancher nach ihm gemachter Entdeckungen in sich trügen, habe die Beobachtung gemacht, daß wenn ein Metall das andere aus seiner Auflösung in einer Säure metallisch abscheide, das aufzulösende Metall genau die Menge Phlogiston hergebe, welche dem vorher aufgelösten zur Metallisierung nötig sei, daß also eine bestimmte Säure bei dem Auflösen von Metallen aus verschiedenen derselben gleiche Mengen Phlogiston austreibe. „Bergman würde in der Sprache der späteren Chemie gesagt haben, daß eine bestimmte Menge einer bestimmten Säure in allen den verschiedenen Metalloxyden, welche die Säure sättigen können, eine unveränderliche Menge Sauerstoff voraussetze“.[2]) Richter, dessen stöchiometrische Untersuchungen allgemein bekannt seien, „durch welche er die Chemie an die Mathematik zu erheben sich bestrebte“, habe diese Idee von Bergman erweitert und neue Lehrsätze aufgestellt. Er hätte diese Idee Bergmans zu beweisen gesucht „und er setzte außer allem Zweifel, daß die Ursache, warum zwei Neutralsalze, welche einander zersetzen, die Neutralität ungestört behalten, darin

[1]) „Summarischer Bericht seiner Versuche über diesen Gegenstand an die königl. Acad. zu Stockholm erstattet von Jacob Berzelius“. Journal für Chem. u. Phys., herausgegeben von J. S. C. Schweigger, II. Bd., Nürnberg 1811, S. 297—327.

[2]) A. a. O. S. 298.

liege, daß die Basemengen, welche eine Säure sättigen, ein bestimmtes Verhältnis beobachten, welches Verhältnis bei allen Säuren immer ungestört das nämliche bleibt". „Daß die Bergmansche Regel" — fährt Berzelius fort — „und die von Richter aufgestellte ganz der nämliche mit anderen Worten ausgesprochene Satz ist, sehen wir nun, nachdem wir wissen, daß Alkalien und Erden auch Metalloxyde sind, ganz deutlich ein; dieses war aber in Richters Zeit nicht möglich. Ungeachtet 16 Jahre verflossen sind, seitdem Richter in einer von seinen Arbeiten die Lehre von der Wechselzersetzung der Salze auseinander setzte, so ist sie doch von den Lehrbüchern der Chemie übersehen worden, und, soviel ich weiß, ist dasjenige, welches ich im Anfange des Jahres 1808 in Stockholm herausgab, das einzige, worin davon Gebrauch gemacht worden ist." Die analytische Methode Richters sei aber zu wenig geeignet, scharfe und genaue Resultate zu geben. Darum entfernten sich die Zahlen, welche ihm als Grund der Berechnungen dienten, nicht selten viel von der Wahrheit. Die Fehler seien bisweilen nicht einmal „proportionel". Da sich die Resultate seiner mühseligen Arbeiten unzuverlässig erwiesen, sei es noch in gleichem Grade wie vor Richter ungewiß, „ob diejenige mathematische Tendenz, welche er der Chemie unterlegen wollte, in der Wirklichkeit existiert oder nicht. Indessen muß man gestehen, daß viele seiner mathematisch-chemischen Ansichten großen Werth haben". Nach dieser Würdigung Richters kommt Berzelius auf Wenzel zu sprechen: „Ich darf hier einen anderen Chemiker, der gleichzeitig mit Bergman, und also vor Richter, diesen Gegenstand bearbeitet hat, den verdienten Wenzel, nicht stillschweigend übergehen. Durch Analysen, welche in Genauigkeit alle Arbeiten seiner Nachfolger übertrafen, bewies Wenzel, daß das ungestörte Beibehalten der Neutralität, wenn zwei Neutralsalze einander zerlegen, davon herrühre, daß die Base, welche von der einen Säure gelassen wird, genau hinreichend ist, um die andere Säure zu sättigen. Auch Kirwan hat viel in diesem Fache gearbeitet, aber die Resultate seiner Untersuchungen stehen den Wenzelschen an Richtigkeit bedeutend nach."[1])

[1]) A. a. O. S. 299 u. 300.

In diesen Äußerungen Berzelius' haben wir die Quelle jenes merkwürdigen historischen Irrtumes zu suchen, der sich auch in die deutsche Literatur hinübergeschlichen hat. Noch in demselben Jahre übernimmt Gilbert in seiner „Historisch-kritischen Untersuchung über die festen Mischungs-Verhältnisse in den chemischen Verbindungen, und über die Gesetze, welche man in ihnen in den neuesten Zeiten entdeckt hat“[1]), ohne jede Kritik oder Nachprüfung die historischen Festlegungen Berzelius' über diesen Punkt. Zu seinen eigenen Darlegungen: „Er — Richter — fand nämlich in allen seinen Versuchen, daß, wenn die beiden alkalischen oder erdigen Salze, welche sich durch sogenannte doppelte Wahlverwandtschaft zersetzen, zuvor neutral waren, sie auch nach dem Wechsel ihrer Bestandteile wieder neutrale Verbindungen bildeten . .“, bemerkte Gilbert in einer Fußnote: „Dieses hat indess schon früher Wenzel bemerkt, dessen Arbeiten mit denen Bergmans gleichzeitig sind, und dessen Analysen, die Kirwans und Richters nach Hrn. Berzelius Urteil, an Genauigkeit weit übertreffen.“ Von den Angaben anderer deutscher Autoren jener und der späteren Zeit ist in dieser Hinsicht besonders die J. L. G. Meineckes hervorzuheben, weil sie uns wohl die einzige Möglichkeit gibt, dem Ursprung des Irrtumes von Berzelius auf die Spur zu kommen. In seinen „Erläuterungen zur chemischen Meßkunst“[2]) beginnt Meinecke das Kapitel „Über die Verbindungszahlen chemischer Körper“ mit den Worten: „Wenn neutrale Verbindungen sich einander zersetzen, so entstehen wieder neutrale Verbindungen. Aus diesem, zuerst von Kirwan ausgesprochenen und von Wenzel erwiesenen Satze schöpfte Richter die Idee der chemischen Meßkunst.“ In der hierher zugehörigen Fußnote ist als Quelle zitiert: „Stöchiometrie, 1. Teil. Vorrede, S. 1“.

Schlagen wir diese von Meinecke angeführte Stelle[3]) bei

---

[1]) Ann. Phys. Herausgegeben von Ludwig Wilhelm Gilbert. 39. Bd. (Neue Folge, 9. Bd.), Leipzig 1811, Zwölftes Stück, S. 361—429.

[2]) Halle und Leipzig 1817.

[3]) Anfangsgründe der Stöchiometrie oder Meßkunst chemischer Elemente von J. B. Richter d. W. W. D. Erster Teil, welcher die reine Stöchiometrie enthält. Breslau und Hirschberg 1792, Vorbericht, S. V.

Richter nach, so lesen wir: „Die Mathematik rechnet alle diejenigen Wissenschaften zu ihrem Gebiete, wo es nur Größen gibt, und eine Wissenschaft liegt folglich mehr oder weniger in dem Kreise der Meßkunst, je mehr oder weniger Größen darinnen zu bestimmen sind. Durch diese Wahrheit wurde ich bey chymischen Versuchen öfters zu der Frage veranlaßt, ob und in wie ferne wohl die Chymie ein Theil der angewandten Mathematik sey; besonders wurde sie bey der so gewöhnlichen Erfahrung rege: daß zwey neutrale Salze, wenn sie einander zerlegen, wiederum neutrale Verbindungen machen. Die unmittelbare Folgerung, so ich hieraus zog, konnte keine andere seyn, als daß es bestimmte Größenverhältnisse zwischen den Bestandteilen der neutralen Salze geben müsse."

Richter spricht hier von der Beibehaltung der Neutralität bei der Umsetzung neutraler Salze als von einer „so gewöhnlichen Erfahrung". Die Beobachtung der Tatsache als solcher nimmt er somit nicht für sich in Anspruch. Nur die „unmittelbare Folgerung", die er „hieraus zog", bezeichnet er offensichtlich als sein geistiges Eigentum. Wenn nun Richter unter den „Männern, welche sich um die mathematische Bestimmung der Bestandteile chymisch zusammengesetzter Körper verdient gemacht"[1]), die Namen eines „Kirvan" (Kirwan!) und Bergman anführt und häufig auf die Analysen Wenzels zurückkommt, so wird man sich der Vermutung nicht erwehren können, daß Berzelius in Kenntnis jener Angabe Richters über die „so gewöhnliche Erfahrung", diese Tatsachenbeobachtung Wenzel zuschreiben zu müssen glaubte, wo Richter selbst diesen Beobachter nicht anführte und Berzelius in den Schriften der von Richter namhaft gemachten Autoren Kirwan und Bergman, die er wegen ihrer anerkannten Berühmtheit gründlich kennen mußte, keine hierauf bezügliche Angabe finden konnte. In der Meinung, daß Wenzels Schrift[2]), die ihm nur oberflächlich und ungenau bekannt sein konnte, die von Richter als „so gewöhnlich" bezeichnete Erfahrung enthielte, schrieb Berzelius die erste Beobachtung der Tatsache von den Neutralitäts-

[1]) A. a. O. S. X.

[2]) Carl Friedrich Wenzel, Lehre von der Verwandtschaft der Körper, Dresden 1777.

erhaltung einfach Wenzel zu. Und in derselben Weise, wie er bei Bergman in dessen Namen weiter folgert (s. oben S. 397), zieht Berzelius auch hier für den angeblichen Beobachter Wenzel die nachher so naheliegende Schlußfolgerung zur Erklärung der Tatsache, „daß die Base, welche von der einen Säure gelassen wird, genau hinreichend ist, um die andere Säure zu sättigen.“[1])

Diese gewissermaßen „psychologische“ Erklärung für die Entstehung des hier untersuchten Irrtumes von Berzelius findet ziemlich starke Stützen in einer Angabe von ihm, wodurch er auf seine hierher gehörigen Versuche gekommen sei, und ferner in der Beibehaltung und verschwommenen Fassung der betreffenden Angaben in seinen später erschienenen Schriften. In einem Briefe[2]) an Gehlen aus dem Jahre 1811 sagt Berzelius selbst: „Ich muß gestehen, daß ich den ersten Gedanken zu diesen Versuchen [— über die bestimmten Proportionen —] aus Richters Arbeiten über die neuen Gegenstände der Chemie schöpfte. Jene Abhandlungen Richters enthalten so viele vortreffliche und neue Berechnungen für die Verwandtschaftslehre, daß ich nicht begreife, wie sie seit 1793 haben unbeachtet bleiben können“. Es geht hieraus unzweideutig hervor, daß Berzelius zuerst die Richterschen Werke und dann erst die Schrift Wenzels kennen gelernt hat und letzteres höchst wahrscheinlich erst angeregt durch die Hinweise Richters auf jenen. Mit der Kenntnis Richterscher Gedanken ausgerüstet, machte er sich mit Wenzel bekannt, ohne dessen Ansichten und Angaben gründlich zu prüfen. Bei der Abfassung seines „Lärbock i Kemien“, das er 1808 erscheinen ließ, ist Wenzel nirgends erwähnt. Als er dann später — in der eingangs erwähnten Abhandlung[3]) — von Wenzel spricht, legt er diesem die von Richter als „so gewöhnliche Erfahrung“ bezeichnete Kenntnis der Tatsache jener Neutralitätswahrung bei. Wenn Berzelius dann im zweiten Bande seines „Lärbock i Kemien“, der im Jahre 1812 erschien, von Wenzel sagt, daß dieser das Verhältnis dargetan habe, „welches zwischen den Quantitäten der Basen, von

[1]) A. a. a. S. 299 u. 300.

[2]) Schweiggers Journal Bd. I, S. 257.

[3]) Siehe oben Anmerk. 1 S. 397.

welchen die Säuren gesättigt werden, besteht und was zur Folge hat, daß bei der wechselseitigen Zerlegung zweier neutralen Salze die Neutralität erhalten wird"[1]), so haben wir hier den deutlichsten Beweis dafür, wie Berzelius im Namen Wenzels eine eigene Schlußfolgerung zieht. Berücksichtigt man seine Ausführungen in der erwähnten Abhandlung, die er ein Jahr vorher abgefaßt hatte, so muß man im Gegensatze zu Söderbaum[2]) unbedingt annehmen, daß Berzelius diese seine eigene Schlußfolgerung Wenzel in den Mund legt.

Halten wir daran fest, daß Berzelius diese seine historischen Festlegungen: 1. Zuschreibung der Beobachtung jener von Richter als „so gewöhnliche Erfahrung" bezeichneten Tatsache von der Erhaltung der Neutralität an Wenzel; 2. Schlußfolgerung aus dieser angeblich Wenzelschen Beobachtung im Namen Wenzels, daß nämlich diese Tatsache davon herrühre, „daß die Base, welche von der einen Säure gelassen wird, genau hinreichend ist, um die andere Säure zu sättigen", aus einer ungenauen Kenntnis der Wenzelschen Schrift herleitete und diese seine Angaben niemals mehr auf ihre Stichhaltigkeit durch eine genaue Durchsicht der Wenzelschen Angaben prüfte, so verstehen wir, wie sich dieser Irrtum über Wenzel bei ihm festsetzen konnte. In dieser Hinsicht sind besonders seine Angaben in der 1820 erschienenen Schrift: „Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Elektrizität"[3]) charakteristisch, wo er im § 1, in seiner „Geschichte der Entwickelung der chemischen Proportionslehre" auf Wenzel und Richter zu sprechen kommt: „Wenzel, ein sächsischer Chemiker — sagt er von diesem — scheint der erste gewesen

---

[1]) Zitiert nach der Übertragung H. G. Söderbaums: Berzelius' Werden und Wachsen 1779—1821. Monographien aus der Geschichte der Chemie. Herausgegeben von Georg W. A. Kahlbaum. Drittes Heft. Leipzig, 1899, S. 141.

[2]) A. a. O. Söderbaum scheint die so wichtige deutsche Abhandlung (s. o. Anm. 1, S. 397) übersehen zu haben. Jedenfalls zieht er sie an den betreffenden Stellen nicht in Betracht.

[3]) Nach den schwedischen und französischen Originalausgaben bearbeitet von K. A. Blöde, Dresden 1820.

zu seyn, welcher seine Aufmerksamkeit auf diese Proportionen richtete und dieselben durch Versuche zu bestätigen bemüht war. Er unterzog sich einer genauen Prüfung der, für die damaligen Chemiker höchst auffallenden Erscheinung: daß zwei neutrale Salze, wenn sie einander gegenseitig zersetzen, ihre Neutralität dennoch beibehalten, und machte die Resultate seiner Versuche in einer Schrift bekannt, welche unter dem Titel (s. o. Anm. 2, S. 400) erschien." Und weiter führt Berzelius aus, wie Wenzel, auf ungewöhnlich genaue Analysen gestützt, bewies, „daß die Ursache jener Erscheinung darin zu suchen sey, daß die relativen Verhältnisse zwischen gewissen Quantitäten von Alkalien und Erden, welche eine gegebene Menge von einer und derselben Säure sättigen, sich allezeit und bei allen anderen Säuren gleich bleiben . . ."[1]) Im Namen Wenzels gibt hier Berzelius als Beispiel „salpetersauren Kalk" und „schwefelsaures Kali" an, die sich unter Beibehaltung der Neutralität zu „salpetersaurem Kali" und „schwefelsaurem Kalk" umsetzten. Auf Bergman überspringend, der das erwähnte Phänomen, daß neutrale Salze nach ihrer Zerlegung ihre Neutralität noch beibehalten, zu erläutern gesucht habe, erwähnt Berzelius: „Allein seine Analysen waren bei weitem nicht so genau, wie die Wenzelschen, und führten ihn daher auch nicht auf eine so schöne Erklärung dieses Phänomens, als Wenzel davon gegeben hatte."[2]) Und nun können wir aus Berzelius' Worten fast mit Sicherheit feststellen, wie er aus Richters Werken seine Angaben über Wenzel geschöpft hat. Denn er schreibt: „Er — Richter — untersucht darin — in den Schriften Über die neueren Gegenstände der Chemie — die von Wenzeln beobachtete Erscheinung und erklärt sie ganz auf dieselbe Weise".[3]) Berzelius ist sich offenbar nicht bewußt, daß er den Entdecker der „so gewöhnlichen Erfahrung" von der Neutralitätskonstanz auf Grund Richterscher Hinweise in Wenzel gefunden zu haben meint und daß er diesem unbewußt eine Schlußfolgerung zuschreibt, die er selbst nach Kenntnis der Richterschen Werke als außerordentlich selbst-

[1]) A. a. O. S. 2—3. [2]) A. a. O. S. 4.
[3]) A. a. O. S. 5.

verständlich ziehen mußte und diese ohne weiteres auch bei Wenzel annahm.

Die Angaben Berzelius' über Wenzel und Richter gingen mit einer erstaunlichen Widerholung und Vollständigkeit in die gesamte chemische Literatur über. Selbst hervorragende und kritisch veranlagte Forscher bringen diesem Irrtume an, wie Meinecke, P. T. Meissner[1]), Kopp u. v. A., ganz zu schweigen von den Autoren, die sich, wie besonders die französischen, von jeher durch krasse Darstellungen historischer Begebenheiten auszeichneten. Trotzdem die Schrift Wenzels (s. o. Anm. 2, S. 400) durchaus nicht etwa zu den Seltenheiten gehörte — sie erschien 1782 in 2. und 1800 in 3. Auflage! — unterzog sich niemand der Mühe eines Quellenstudiums, aus dem einfachen Grunde, weil man Berzelius' Angaben unbedingtes Vertrauen schenkte. Dabei sind die Ausführungen Berzelius' über diese Angelegenheit verworren, manchmal direkt widerspruchsvoll, wie sich aus den angeführten Stellen ohne weiteres ergibt. Es erscheint darum die gläubige Hinnahme aller dieser Angaben sehr merkwürdig.

Nach allgemeiner Ansicht soll erst G. H. Hess im Jahre 1840 den Irrtum Berzelius' richtig gestellt haben. In einem Vortrage „Über J. B. Richters Arbeiten"[2]) weist er nach, daß „Wenzel ein dem von Richter entdeckten ähnliches Verhältnis nicht einmal ahnte. Diesen Satz hat Richter nicht allein entdeckt, sondern er hat sich seiner auch ganz bemächtigt."[3]) Richter, der bei seinen Lebzeiten vergessen worden sei, wäre nicht gewürdigt worden. „Ein unglücklicher Zufall wollte, daß er — Berzelius — Wenzel, den er in derselben Zeit gelesen haben mußte, das schönste von Richter erhaltene Resultat, dasjenige, welches dem ganzen Gebäude als Grundlage dienen mußte, beimaß."[4])

Es ist merkwürdig, wie Hess seinerseits nichts davon

---

[1]) Chemische Äquivalenten- oder Atomenlehre, Wien 1834, Bd. I.

[2]) Vorgetragen in der jährlichen öffentlichen Sitzung der Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg, den 29. Dez. 1840. Journal für praktische Chemie. Herausgegeben von O. L. Erdmann und R. F. Marchand. 24. Band, Jahrgang 1841. Dritter Band. Leipzig 1841, S. 420—439.

[3]) A. a. O. S. 432. [4]) Das. S. 421.

wußte, daß schon im Jahre 1816 ein hervorragend kritisch veranlagter Forscher diesen Berzeliusschen Irrtum in seinem vollen Umfange in demselben Sinne aufdeckte. P. C. Otto, „der W. W. Doktor, vormals Apotheker in Wiesbaden“[1]), führte in seiner einzigen, ausgezeichneten Schrift: „Beiträge zur chemischen Statik“ in kurzer und klarer Weise den Nachweis jener fälschlichen Angaben. Nach der kritischen Besprechung der Wenzelschen Arbeiten sagt er: „Ehe wir von Wenzel scheiden, liegt uns noch eine kleine Berichtigung ob. Hr. Berzelius sagt in seiner Skizze: . . .[2]) Wir bestreiten Wenzels Genauigkeit nicht, ohne deshalb seinen Nachfolgern zu nahe treten zu wollen, mit denen Hr. Berzelius sich wegen seines Ausspruchs abzufinden hat; allein einen andern Punkt müssen wir bestreiten. Muß man nämlich nach Lesung der angeführten Stelle nicht glauben, daß Wenzel die beibehaltene Neutralität bei den wechselnden Zersetzungen neutraler Salze schon beobachtet, und wie oben erklärt habe? (Um etwas beweisen zu können, muß man doch wohl wissen, was zu beweisen ist?). Dies ist aber keineswegs der Fall; Wenzel sagt von jener Beibehaltung gar nichts [*]: konnte dieselbe also auch nicht erklären, und

---

[1]) Über diesen Autor findet sich nur in dem biographischen Werke: „Das Gelehrte Teutschland im neunzehnten Jahrhundert nebst Supplementen zur fünften Ausgabe desjenigen im achtzehnten. Von Johann Georg Meusel. Siebenter Band. Bearbeitet von J. W. S. Lindner und herausgegeben von J. S. Ersch, Lemgo 1823“, S. 47 folgende kurze Angabe: „Otto (P. . . C. . .) D. der Med. zu Wetzlar: geb. zu . . . § § Beyträge zur chemischen Statik oder Versuch eines kritisch-philosophischen Commentars über Berthollets und andere neue chemische Theorien. (Auch mit dem Titel: Einleitung in die wissenschaftliche Chemie, im Geiste von Kants und Berthollets Lehren), Wiesbaden, 1—3 Th. 1814—17, gr. 8.“ Es ist also weiter nichts wie die Titelangabe des Werkes, wobei fälschlich 3 Teile als erschienen bezeichnet sind. Tatsächlich ist nur der erste im Jahre 1816 erschienen. Dieser mit einer Vorrede von Dr. C. W. Snell, „Prof. und Rect. des Gymnasiums zu Idstein“ begleitete „rein theoretische“ Teil enthält „allgemeine und spezielle Critik, nebst einer a priorischen Darstellung von Berthollets neuer Theorie nach Kants dynamischen Prinzipien, sowie Erweiterungen des Herrn Fischer und Karsten, und eigenthümlichen des Verfassers.“ Das Buch ist 416 SS. stark.

[2]) A. a. O. S. 299 u. 300.

es ist daher abermals Hr. Berzelius, der im Namen eines andern folgert. Die erste genaue Beobachtung dieser merkwürdigen Tatsache nebst daraus gefolgertem wichtigen Lehrsatze ist und bleibt daher ein unbezweifeltes Verdienst des verewigten J. B. Richter, von dem bald die Rede seyn wird". [1]) In der zu [*] gehörigen Fußnote bemerkt Otto: „Wenigstens finde ich in der vor mir liegenden Ausgabe von Wenzels Schrift von 1782 gar nichts davon, so aufmerksam ich auch das ganze Buch gelesen habe. Wohl bedient sich Wenzel, zumal bei den metallischen Salzen, der Zersetzungen, um die gesuchten Verhältnisse zu finden; allein von erwähnter Erscheinung ist dabei gar nicht die Rede. Im Gegenteil nimmt Wenzel auf die Bestimmung der Sättigungsgrade nicht hinlängliche Rücksicht, zumal bei den metallischen Auflösungen, wo diese mit der Sättigung nicht immer gleichen Gang hält."

Es mag dahingestellt bleiben, ob Hess die den seinen so frappant ähnlichen Beweisgründe Ottos gekannt oder benutzt hat. Es ist dies eine müßige Frage. Wir sehen jedenfalls, daß schon 1816 Berzelius dieser Irrtum vorgeworfen worden ist. Doch weder diese, noch die Hesssche Berichtigung hat Berzelius veranlaßt, seine irrigen Angaben in seinen Schriften zu verbessern. Keiner der Freunde Berzelius' hat ihn auf diese Abhandlungen aufmerksam gemacht; weder Liebig, noch Wöhler oder Magnus haben in ihren Briefen an Berzelius auf die Hesssche Arbeit, die ihnen doch wohl bekannt hätte sein müssen, angespielt. Nur so kann es verständlich sein, daß selbst in modernen französischen Werken von dem „loi Wenzel" gesprochen wird. Es wäre endlich an der Zeit, wenn dieser von Berzelius verursachte Irrtum völlig ausgemerzt würde. [2])

Die Entstehung und Fortdauer des in Rede stehenden Irrtumes von Berzelius kann weder als „Lapsus calami",

---

[1]) A. a. O. S. 148.

[2]) Stas schreibt in seinen „Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse" (Übersetzt von L. Aronstein, Leipzig 1867), S. 7: „..die

wie es Söderbaum (s. o. Anm. S. 402) will, noch als eine zufällige Verwechslung, wie uns Ostwald[1]) glauben zu machen versucht, bezeichnet werden. Es ist oben zu zeigen versucht worden, wie Berzelius beim Studium der Werke Richters bei diesem die Angabe fand, daß die Neutralitätserhaltung bei der Umsetzung neutraler Salze eine „so gewöhnliche Erfahrung" sei; wie Berzelius durch oberflächliche Einsicht in die von Richter öfters angedeutete Schrift Wenzels diesem die Entdeckung der Tatsache beimessen zu können glaubte; wie er die Erklärung für diese Erscheinung im Namen des angeblichen Entdeckers gab; wie sich seine aus ungenauer Schriftkenntnis Wenzels hervorgegangene gedankliche Konstruktion mangels einer Nachprüfung in seinem Gedächtnis zur Gewißheit gestaltete. Berzelius hat nirgends die Verdienste Richters zu verkleinern getrachtet. Das muß ausdrücklich hervorgehoben werden. Er vermeinte nur, daß Richter selbst in Wenzel einen „Vorgänger" erblickt habe. Keinesfalls ist aber Berzelius dafür verantwortlich zu machen, daß Richters übrige Lehren spät gewürdigt worden sind.

Fortdauer der Neutralität einer Flüssigkeit, in der dieser Vorgang vor sich geht, und die Wenzel vor beinahe einem Jahrhundert veranlaßt hat, die Existenz eines Gesetzes anzunehmen . . ." Vergl. auch Höfer, Jagnaux u. A. — Eine merkwürdige Unkenntnis verrät J. Robert Mayer über den Entdecker der stöchiometrischen Beziehungen. Er hält Lavoisier für diesen Entdecker! Es geht dies aus einer Stelle (Die Mechanik der Wärme in gesammelten Schriften von Robert Mayer. Dritte ergänzte und mit historisch-literarischen Mittheilungen versehene Auflage, herausgegeben von Jacob J. Weyrauch, Stuttgart 1893, S. 389) hervor: „Die Chemie wurde aber erst vor hundert Jahren dadurch zu einer exakten Wissenschaft, als es Lavoisier gelang, die zwischen den verschiedenen Stoffen bestehenden unveränderlichen Größenbeziehungen aufzufinden, welche man Mischungsgewichte, und deren Kenntnis man die Stöchiometrie nennt."

[1]) Der Werdegang einer Wissenschaft, Leipzig 1908, S. 51: „Berzelius hatte während derselben Zeit, wo er sich mit Richters Büchern beschäftigte, die Werke eines anderen Chemikers, C. F. Wenzel, auf seinem Schreibtische. Da ihm wie seinen Zeitgenossen beide Namen gleich unbekannt waren, so verwechselte er sie . . ." Diese von Ostwald angenommene „mechanische" Verwechslung widerlegt sich sofort, wenn man sich erinnert, daß Berzelius durch das Studium der Richterschen Werke auf seine Experimentaluntersuchungen geführt wurde. (S. oben im Text S. 401).

Es ist unrichtig zu behaupten, daß Richter erst durch Hess habe wieder entdeckt werden müssen. Abgesehen davon, daß 24 Jahre vorher von Otto auf den Irrtum von Berzelius nachdrücklich hingewiesen worden ist und daß verschiedene bedeutende Forscher sich mit den Arbeiten Richters beschäftigten, ohne daß dessen Lehren in ihrer ganzen Tragweite erfaßt werden konnten, muß die Verständnislosigkeit für die Richterschen Ideen in einer anderen Richtung gesucht werden. Die Zeit war einfach nicht reif dazu! Wir haben bei Richter ein neues Beispiel für die oft zu beobachtende Tatsache, daß solche Lehren, die ihrer Zeit zu weit vorauseilen, niemals sogleich zur Anerkennung gelangen können. „Es ist", wie Oersted[1]) so treffend zum Ausdrucke bringt, „eine ewige und herrliche Wahrheit, daß das Genie in den heiligen Stunden der Begeisterung weit über den engen Gesichtskreis des Zeitalters hinausblicken kann; aber es ist ebenso gewiß, daß je höher es über seinen Zeitgenossen steht, es sie desto schwerer zu sich hinaufziehen kann."

Berlin, den 28. Juli 1910.

---

[1]) Hans Christian Oersted, Neue Beiträge zu dem Geist in der Natur. Deutsch von K. L. Kannegiesser, Leipzig 1858, Bd. I, S. 168.

Einwirkung von Chinon auf Diamine und Aminosäureester;

von

Wilhelm Siegmund.

Vor längerer Zeit veranlaßte mich Hr. Prof. Dr. W. Suida, Chinon auf aliphatische und aromatische Aminosäuren, bzw. deren Ester einwirken zu lassen. Gleichzeitig beschäftigte mich auch das Verhalten von Chinon gegen aromatische Diamine. Unterdessen sind nun zwei Arbeiten, und zwar die eine von E. Fischer und H. Schrader[1]) über „Verbindungen von Chinon mit Aminosäureestern", die andere von W. Schlenk[2]), welche Additionsprodukte von Chinon mit Diaminen (die er Chinon-Diamine" nennt) behandelt, erschienen. Ich habe sowohl die roten Kristalle aus Chinon und Glykokolester, als auch die Additionsverbindungen von Chinon + p-Phenylendiamin und Chinon + Benzidin erhalten, die eingehende Untersuchung dieser Substanzen aber nach Erscheinen obiger Publikationen aufgegeben.

Bei der Einwirkung von Chinon auf Amine hat man ganz allgemein drei Reaktionsarten zu unterscheiden und zwar: 1. Addition, 2. Oxydation, welche Amidochinone unter gleichzeitiger Bildung von Hydrochinon liefert, und 3. Kondensation, wodurch Chinonanile entstehen. Was die Verbindungen 2. und 3. aus Chinon und aromatischen Aminosäuren betrifft, so wurden von J. Ville und Ch. Astre[3]) die Chinon-di-o-amidobenzoesäure und die Chinon-o-amidobenzoesäure[4]) hergestellt. Gleiche Verbindungen wurden auch von der m- und p-Amidobenzoesäure erhalten. Ferner stellten sie auch eine Dichlorchinon-di-o-amidobenzoesäure her. Ch. Astre und H. Stévignon[5]) erhielten die Dichlorchinon-di-o-amido-zimtsäure, die Trichlorchinon-o-amidozimtsäure und die Dichlorchinon-di-o-amidozimtsäure-o-imido-zimtsäure. H. Imbert und

[1]) Ber. **43**, 525 (1910). [2]) Ann. Chem. **368**, 281 (1909).
[3]) Bull. [3] **13**, 746 (1895). [4]) Das. **15**, 1025 (1896).
[5]) Bull. [3] **15**, 1029.

J. Pagés[1]) stellten ein dichlorchinon-di-sulfonsaures Kalium und E. Fischer und H. Schrader[2]) die Diäthylester des Diglycinochinons, des Dialaninochinons und des Diglycinotoluchinons her. Additionsprodukte hingegen, glaube ich, wurden bis jetzt aus Chinon und Aminosäuren noch nicht beobachtet. Dies scheint an der Schwerlöslichkeit der letzteren in den für diese Reaktionsart geeigneten Lösungsmitteln, sowie in der gegenseitigen Beeinflussung der Carboxyl- und Amidogruppen zu liegen. Beide Umstände fallen nun bei Anwendung der Ester der Aminosäuren weg. Es gelang mir auch, aus Chinon und p-amidobenzoesaurem Methyl ein Additionsprodukt in schönen roten Kristallen zu erhalten. Dasselbe enthält auf ein Teil Chinon zwei Teile Ester, was ganz dem gewöhnlichen Additionsverhältnis der Amine an Chinon entspricht. Dieses Additionsprodukt läßt sich durch weitere Einwirkung von Chinon leicht in den Dimethylester der Chinon-di-p-amidobenzoësäure überführen.

Experimenteller Teil.

Chinon + Diamidodiphenylmethan.

1 g Chinon und 0,91 g Diamidodiphenylmethan (2 : 1) wurden je in wenig Benzol heiß gelöst und warm zusammengegossen. Die Flüssigkeit färbte sich sofort tief rot und schied beim Erkalten und Zusatz von etwas Petroläther 0,75 g schwarze rhombenförmige glänzende Tafeln aus.

Aus der davon abfiltrierten Flüssigkeit konnten durch Petroläther noch weitere 0,22 g Kristalle abgeschieden werden. Die Mutterlauge gab beim Abdunsten in einer mit Filtrierpapier bedeckten Kristallisierschale, neben schwarzen Kristallen von besonderer Größe, Chinon. Die mit Petroläther gewaschenen Kristalle zeigten einen Schmelzpunkt von 72°—73°.

0,1696 g Substanz gaben 0,4651 g CO_2 und 0,0932 g H_2O.
0,1363 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 25° und 748 mm.

Ber. für $C_6H_4O_2 + CH_2(C_6H_4NH_2)_2$: (Mol.-Gew. = 306)		Gefunden:
C	74,50	74,79 %
H	5,88	6,10 „
N	9,15	9,45 „.

[1]) Bull. [3] **19**, 575 (1898). [2]) A. a. O.

0,1976 g Substanz wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Äther ausgeschüttelt und das Chinon in der ätherischen Lösung nach Willstätter und Majima[1]) titriert. Es wurden 13,3 ccm n/10 Thiosulfat (vom Titer 0,01219) verbraucht.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
Chinon	35,29	34,92 %.

Eine direkte Titration des Chinons in alkoholischer Lösung nach A. Valeur[2]), wie ich sie bei den nachfolgenden Additionsverbindungen angewandt habe, war nicht möglich, da sich das Chinon in dieser Verbindung nicht ohne vorherige Zersetzung derselben vollständig durch Jodwasserstoff reduzieren läßt.

Für die Herstellung der Verbindung ist es gut, wie oben angegeben, einen Überschuß von Chinon zu nehmen, da sonst die Kristalle leicht einen weißen Belag von Diamidodiphenylmethan zeigen, der nur schwer zu beseitigen ist, während andererseits das Chinon leicht durch Waschen mit Petroläther entfernt werden kann. Dieses Verfahren habe ich auch bei den nachfolgenden Verbindungen angewandt. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Benzol, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Essigäther, unlöslich in Petroläther. Beim längeren Kochen mit Petroläther tritt Zersetzung ein. In konzentrierter Schwefelsäure ist die Verbindung mit prachtvoll violetter Farbe löslich, in konzentrierter Salzsäure mit roter, in konzentrierter Salpetersäure mit braunroter Farbe. Auf Zusatz von Wasser werden diese Säurelösungen entfärbt. Die Verbindung hält sich nur sehr kurze Zeit, das Chinon sublimiert.

Chinon + o-Diamidostilben.

0,50 g Chinon und 0,64 g o-Diamidostilben (3:2) wurden je in wenig Benzol gelöst und die Lösungen vermischt. Es tritt sofort intensive Rotfärbung, und beim Erkalten Ausscheidung von braunschwarzen metallisch glänzenden Kristallen ein. Die Ausbeute betrug 1,1 g; das sind ca. 97 %. Die mit Petroläther gewaschene Substanz schmilzt bei 130°.

---

[1]) Ber. **43**, 1174 (1910).
[2]) Compt. rend. **129**, 552 (1899).

0,1531 g Substanz gaben 0,4157 g CO_2 und 0,0767 g H_2O.
0,1734 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 15° und 737 mm.
0,2534 g Substanz gaben 17,1 ccm N bei 13° und 748 mm.
0,0956 g Substanz verbrauchten 8,04 ccm Thiosulfat (vom Titer 0,01219).

Ber. für $3C_6H_4O_2 + 2(CH.C_6H_4.NH_2)_2$: (Mol.-Gew. = 744)		Gefunden:	
C	74,19	—	74,05 %
H	5,37	—	5,56 „
N	7,53	7,68	7,80 „
Chinon	43,54	—	43,62 „.

Die Verbindung ist in Äther, Chloroform leicht, in Alkohol ziemlich leicht, etwas schwerer in Benzol löslich. In kaltem Wasser und Petroläther ist sie unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Kristalle gelb, durch konzentrierte Salzsäure werden sie entfärbt.

Chinon + p-amidobenzoesaures Methyl.

2,14 g Chinon und 2 g p-amidobenzoesaures Methyl (3:2) werden zusammen in Benzol heiß gelöst. Nach dem Erkalten scheiden sich auf Zusatz von Petroläther dunkelrote glänzende Blättchen aus. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, mit Petroläther gewaschen und zur Analyse verwendet. Aus dem Filtrat wurden durch Fällen mit Petroläther noch weitere Mengen der Substanz gewonnen, im ganzen 2,3 g gegen theoretisch 2,71 g. Aus der Mutterlauge schieden sich beim Verdunsten 1,35 g Chinon neben noch wenig roten Kristallen aus.

Für ein Additionsverhältnis von 2:1 berechnet sich ein Chinonüberschuß von 1,42 g. Die Analyse bestätigt auch dieses Verhältnis. Der Schmelzpunkt beträgt 83°.

0,1501 g Substanz gaben 0,3533 g CO_2 und 0,0743 g H_2O.
0,1732 g Substanz gaben 0,4085 g CO_2 und 0,0832 g H_2O.
0,2076 g Substanz gaben 12,9 ccm N bei 11° und 742 mm.
0,1761 g Substanz verbrauchten 8,85 ccm Thiosulfat (vom Titer 0,01219).

Ber. für $C_6H_4O_2 + 2NH_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$: (Mol.-Gew. = 410)		Gefunden: I.	II.
C	64,39	64,19	64,32 %
H	5,36	5,50	5,34 „
N	6,82	—	7,19 „
Chinon	26,34	—	26,06 „.

Die Verbindung ist in Äther, Chloroform, Aceton, Alkohol, Benzol sehr leicht löslich. In Petroläther ist sie unlöslich. Von konzentrierter Schwefelsäure werden die Kristalle mit braunroter Farbe gelöst, welche auf Wasserzusatz gelbgrün wird. Von konzentrierter Salzsäure werden sie entfärbt.

Erhitzt man 2 g dieser Additionsverbindung mit 1,04 g Chinon in absolutem Alkohol mehrere Stunden lang mit aufgesetztem Rückflußkühler am Wasserbade, so bemerkt man die Ausscheidung von feinen braunen Nadeln. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,1957 g Substanz gaben 0,4644 g CO_2 und 0,0845 g Wasser.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_6N_2$: (Mol.-Gew. = 406)	Gefunden:
C	65,02	64,71 %
H	4,43	4,78 „ .

Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem

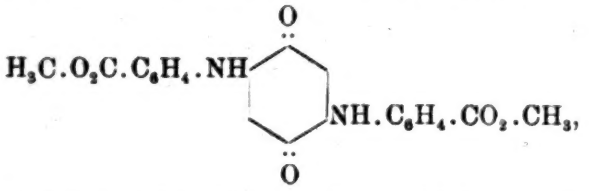
Ester der Chinon-di-p-amidobenzoesäure.

2,14 g Chinon und 2 g Ester, entsprechend einem Verhältnis von 3 : 2, wurden wie oben längere Zeit in absolutem Alkohol erhitzt. Die Ausbeute betrug, die in der Mutterlauge noch enthaltene Substanz nicht mitgerechnet, ca. 2 g. In der Mutterlauge konnte Hydrochinon nachgewiesen werden. Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung brauner Dämpfe. Sie ist leicht löslich in warmem Chloroform und Pyridin, ziemlich löslich in Eisessig, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich, in Petroläther und Wasser unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich braunrot.

0,1873 g Substanz gaben 0,4444 g CO_2 und 0,0702 g H_2O.
0,2487 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 21° und 746 mm.
0,2813 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 20° und 749 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_6N_2$: (Mol.-Gew. = 406)		Gefunden:
C	65,02	—	64,71 %
H	4,43	—	4,16 „
N	6,89	6,78	6,73 „ .

Der Substanz wird man daher die Formel



eines Dimethylesters der Chinon-di-p-amidobenzoesäure erteilen müssen.

Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete sind bereits in Angriff genommen.

Herrn Prof. Dr. W. Suida spreche ich für das warme Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, meinen verbindlichsten Dank aus.

Wien, Laboratorium für chem. Technologie org. Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule, Juli 1910.

Der Säuregehalt des Moorwassers;[1])

von

Kurd Endell.

Es ist bekannt, daß die Gesteine, auf denen Moore liegen, ausgelaugt werden. In dem Moorwasser sind also zersetzende Agentien zu suchen. Bei einer Untersuchung über die Zersetzungserscheinungen basischer Eruptivgesteine unter Mooren[2]) habe ich den Säuregehalt verschiedener Moorwässer untersucht, um die Qualität und Quantität der zersetzenden Agentien festzustellen. Man schreibt den Humussäuren eine nicht un-

[1]) Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien in den Mitt. der K. Bayr. Moorkulturanstalt, Heft 4, 1910, eine ausführliche Arbeit über die freien Humussäuren des Hochmoores. Ihre Natur, ihre Beziehungen zu den Sphagmen und zur Pflanzenernährung von Prof. A Baumann und Dr. E. Gully. Unter Verwertung der neuesten Ergebnisse der Kolloidchemie scheint den Verfassern der Beweis gelungen zu sein, daß der Säuregehalt des Moorwassers zurückzuführen ist auf die kolloiden Eigenschaften, Oberflächenspannung und Absorption der Zellhaut der hyalinen Spagnumzellen.

[2]) K. Endell, Über die chemische und mineralogische Veränderung basischer Eruptivgesteine bei der Zersetzung unter Mooren. Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., S. 1—54. Bd. XXXI, (1910) Beil.

beträchtliche Wirkung zu.[1]) Nach neueren Forschungen[2]) sind jedoch die Humussäuren keine echten Säuren im chemischen Sinne. Vielmehr handelt es sich wahrscheinlich um Absorptionskomplexe organischer Zersetzungsprodukte im kolloiden Zustand, deren physikalischen Eigenschaften: Adsorptionsfähigkeit und Oberflächenspannung säureähnliche Wirkungen zuzuschreiben sind.

Versucht man wie O. Aschan die Natur der Humusstoffe zu untersuchen durch Fällen mit $FeCl_3 + 6\,H_2O$, Trocknen und Elementar-Analyse, so gelangt man zu recht wechselnden Resultaten[3]), die keinen Rückschluß auf die anwesende Menge Humussäure gestatten. Daneben kommt aber auch freie Säure im Moorwasser vor. Stremme[4]) konnte in einigen Fällen CO_2 feststellen. Ferner findet sich manchmal auch freie H_2SO_4.[5]) In dem Fall von Osnabrück, wo ein Tunnel aus Zementbeton in kurzer Zeit durch Moorwasser zerstört wurde, war die freie H_2SO_4 aus der Oxydation von Eisenkies zu Eisenoxydul und H_2SO_4 entstanden.[6])

Die Wässer der Hochmoore sind von Ramann[7]) und Weber[8]) näher untersucht worden. Sie sind sehr arm an festen Stoffen (1—3 Teile 100000), enthalten dabei relativ viel Kali, Kieselsäure, Phosphorsäure neben großen Mengen organischer Substanz gelöst, die Wässer der Flachmoore sind

---

[1]) A. Julien: On the geological action of the humus acids. Proc. Am. Assoc. Adv. Sci. 1879, S. 311—410.

[2]) A. Baumann: Geschichte der Humussäuren. Mitteil. der Kgl. Bayr. Moorkulturanstalt, Heft 3, (1909) (enthält die hauptsächlichste bis dahin erschienene Literatur); ferner die Arbeiten von van Schermbeck und Tacke-Süchting und die gegenseitige Kritik in Bd. 77 und 78 (1908) dies. Journ.

[3]) O. Aschan: Die wasserlöslichen Humusstoffe (Humussole) der nordischen Süßwässer. Dies. Journ. [2] 77, 172 (1908).

[4]) H. Stremme: Über Kaolinisierung. Zeitschr. f. prakt. Geol. XVI, S. 122—128 (1908).

[5]) Kluht: Die Ausdeutung der Analysenbefunde bei der chemischen Wasseruntersuchung. Ber. d. D. pharm. Ges. 19, 140—166 (1909).

[6]) W. Thörner: Beobachtung über Zerstörungserscheinungen an aus Zementbeton hergestellten Baumaterialien. Chem.-Zeitung, 1905, S. 1245.

[7]) Ramann: Bodenkunde, II. Anfl., Berlin 1905.

[8]) C. Weber: Das Hochmoor von Augstumal.

reicher an löslichen Stoffen (etwa die zehnfache Menge der Hochmoorwässer), enthalten geringe Mengen organischer Bestandteile, häufig relativ reichlich Kali, Eisen in Lösung. Es folgen die Analysen einiger Hochmoorwässer.

I. Kleines Hochmoor in Chorin (Mooskuten) Hochmoor.
II. Kleines Hochmoor in Chorin, Grenze des Hochmoors. Graben mit Flachmoorpflanzen.
III. Plager Fenn. Chorin. Hochmoor.
IV. Hochmoor von Augstumal.
V. „ „ „

100000 Teile Wasser enthalten:

	I	II	III	IV	V
K_2O	0,244	2,285	0,220	0,595	0,264
Na_2O	0,198	0,739	0,414	0,473	0,181
CaO	1,170	6,261	0,184	0,072	0,192
MgO	0,208	0,651	0,152	0,029	0,111
Fe_2O_3	0,903	4,008	0,126	0,016	0,114
P_2O_5	0,095	0,645	0,064	0,033	0,110
SiO_2	0,362	1,087	0,333	1,080	0,296
Mineralstoffe . . .	3,278	16,45	1,979	2,704	1,310
Organische Substanz	12,741	27,83	0,550	20.86	12,30

Während man über die chemische Zusammensetzung der Moorwässer unterrichtet ist, fehlen fast alle Angaben über den Gehalt an freier Säure im Moorwasser. Für meine Untersuchung war es von großer Bedeutung, die Menge der freien Säure im Moorwasser zu kennen. Die Bestimmung der freien Säure führte ich auf verschiedene Arten aus. Bevor ich die Moorwässer der Rhön untersuchte, machte ich einige Vorversuche mit dem Wasser des Paulsborner Moores im Grunewald bei Berlin.

Die Wasserprobe wurde aus einer Tiefe von ca. 40 cm genommen und unfiltriert in eine 1 l Flasche gefüllt. Die Temperatur des Moorwassers betrug 11°. Durch eine Strohpuppe wurde Sorge getragen, das Moorwasser vor Erwärmung zu schützen. Nach einer Stunde wurde im Pharmazeutischen Institut in Dahlem filtriert und der Säuregehalt auf zwei Arten bestimmt. Zum Titrieren gelangten je 100 ccm, deren Temperatur durch geeignete Abkühlung auf 11°—12° gehalten wurde.

Die erste Methode, die Titration der freien Säure mit n/100 KOH ergab übereinstimmende Werte:

I. Probe = 0,0079
II. Probe = 0,0078
III. Probe = 0,0082
IV. Probe = 0,0079
} = 0,00795 n/100 KOH,

das Moorwasser ist also 0,008 normal HCl sauer.

Die zweite Methode, das Versetzen des Moorwassers mit einem abgemessenen Überschuß von titrierten $Ba(OH)_2$ und Zurücktitrieren des Überschusses mit n/10 HCl, erwies sich als unzureichend. Diese Methode wurde besonders aus dem Grunde probiert, um zu sehen, ob es vielleicht möglich sei, den Säuregehalt der Rhönmoorwässer auf diese Weise als $BaCO_3$ zu fixieren und dann die verbleibenden ccm n/10 $Ba(OH)_2$ im Laboratorium zurückzutitrieren. Es wurden deshalb einige Versuche derart angestellt, daß je 100 ccm filtriertes Moorwasser nach bestimmten Zeitintervallen titriert wurden. Zu je 100 ccm Moorwasser wurden je 4,5 ccm n/10 $Ba(OH)_2$ hinzugefügt. Das Ergebnis erhellt aus folgender Tabelle:

Zeit, nach der zurücktitriert wurde	gebrauchte n/10 HCl in ccm	Acidität der 100 ccm Moorwasser
nach 5 Minuten	3,8	0,007 normal HCl sauer
„ 15 „	3,3	0,012 „ „ „
„ 48 Stunden	2,8	0,017 „ „ „
„ 14 Tagen	2,3	0,022 „ „ „

Wie man sieht, nimmt der Säuregehalt mit der Zeit zu. Dies ist vermutlich dadurch bedingt, daß die im Überschuß zugegebenen Hydroxyde auf die im filtrierten Moorwasser als Sole vorhandenen Humusstoffe (= kolloide Adsorptionskomplexe organischer Zersetzungsprodukte) hydratisierend einwirken und aus ihnen Säure in Freiheit setzen.

Einen ähnlichen Fall erwähnt van Schermbeck[1]) in seiner Kritik der Tacke-Süchtingschen Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden: „Es wurde ein Schlamm-

[1]) van Schermbeck: Die verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden von Dr. H. Süchting. Dies. Journ. [2] 77, 489 (1908).

boden (Derrie) aus der Provinz „Zeeland“ untersucht. Zwei Proben wurden gleichzeitig angesetzt; die Titrierung fand mit n/10 $Ba(OH)_2$ statt. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Muster A	Muster B
nach $2^1/_2$ Std. = 0,4 ccm n/10 $Ba(OH)_2$	
$1^1/_2$ „ = 2,8 „ „	
„ $2^1/_2$ „ = 1,3 „ „	
Sa. $6^1/_2$ Std. = 4,5 ccm n/10 $Ba(OH)_2$,	nach $6^1/_2$ Std. 4,6 ccm n/10 $Ba(OH)_2$.

Also somit gut übereinstimmende Resultate, welche uns beweisen, wie stark die Gesamtsäuresumme mit der Dauer der Vergärung zunehmen kann. Ein zweiter Versuch wurde mit einem Niederungsmoorboden gemacht und während 15 Tagen fortgesetzt — immer wurde noch Säure aus dem Bodenmaterial entwickelt.“

Die folgenden Untersuchungen verschiedener Moorwässer der Rhön wurden demnach nach der ersten Methode ausgeführt.

Moorwässer der Rhön.

1. Moorwasser des roten Moores bei Gersfeld.

Die Moorwasserprobe wurde aus der Mitte des Moores aus einer Tiefe von etwa 0,50 m entnommen. Die Temperatur betrug 10° um 3 Uhr nachm. Das Moorwasser wurde in einer ca. 300 ccm enthaltenden Druckflasche nach Berlin geschickt, im Laboratorium auf 100° abgekühlt und nach der oben angegebenen Methode direkt mit n/100 KOH titriert.

Das filtrierte Moorwasser hat eine gelbliche Farbe.

100 ccm Moorwasser der I. Probe sind 0,0074 normal HCl sauer.
100 ccm Moorwasser der II. Probe sind 0,0061 normal HCl sauer.

2. Moorwasser des schwarzen Moores bei Fladungen (Rhön).

Das schwarze Moor ist wie das rote Moor bei Gersfeld ein typisches Hochmoor, das von einem mit Birken bewachsenen Ring Zwischenmoor eingefaßt wird. Aus der Mitte des Hochmoores wurde an ca. 0,5 m Tiefe die Moorwasserprobe entnommen. Die Temperatur betrug 8°. Die Druckflasche wurde so weit mit Moorwasser gefüllt, daß nur wenige Luftblasen aufstiegen. Im Laboratorium wurde das filtrierte Wasser auf 8° abgekühlt und titriert.

Das Moorwasser des schwarzen Moores ist wesentlich heller gefärbt, als das des roten Mores. Die Farbe ist schwach hellgelb.

100 ccm Moorwasser der I. Probe sind 0,0069 normal HCl sauer.
100 ccm Moorwasser der II. Probe sind 0,0047 normal HCl sauer.

Der geringe Säuregehalt bei der zweiten Probe in beiden Fällen rührt daher, daß durch allmähliches Erwärmen der Moorwässer freie Säure entweicht.

I. Die Titration des dialysierten Moorwassers.

Die Unsicherheit der direkten Titration des Moorwassers auf freie Säure bei Gegenwart der Humuskolloide veranlaßte mich, die Humuskolloide aus der zu titrierenden Flüssigkeit auszuscheiden. Bekanntlich bleiben beim Dialysator die Kolloide diesseits des Membran, während die Kristalloide, in unserem Falle also freie Säure und die sauren Salze diffundieren. Befindet sich also im Moorwasser, unabhängig von den Humuskolloiden, freie Säure, so muß sie infolge des osmotischen Druckes in das vorgelegte destillierte Wasser diffundieren und kann hier qualitativ und quantitativ untersucht werden, ohne daß man schädliche Beeinflussungen durch gewisse Absorptionseigenschaften von Kolloiden befürchten müßte. Da es sich hierbei nur um sehr geringe Säuremengen handelt und ich mit n/100 KOH als Titrierflüssigkeit arbeitete, mußte die Acidität des destillierten Wassers vorher bestimmt und von der Gesamtsumme in Abzug gebracht werden. 100 ccm destilliertes Wasser brauchten zur Neutralisation 0,7 ccm n/100 KOH. In den oberen Teil des Dialysators brachte ich 100 ccm unfiltrierten Moorwassers vom Grunewaldmoor bei Paulsborn; der untere Teil faßte 200 ccm destilliertes Wasser und war 0,0014 n-HCl sauer.

A. Nach 12stündigem Dialysieren wurden zur Neutralisation der
200 ccm dest. H_2O gebraucht 5,4 ccm n/100 KOH
Aciditätsfaktor des dest. H_2O 1,4 ccm n/100 KOH
Acidität der diffundierten Stoffe 4,0 ccm n/100 KOH.

Die 200 ccm enthalten nur $^2/_3$ der Stoffe, die die Acidität der 100 ccm Moorwasser ausmachen. 100 ccm Moorwasser sind demnach 0,006 n-HCl sauer.

B. Nach 36 stündigem Dialysieren wurden zur Neutralisation der 200 ccm dest. H_2O gebraucht 5,7 ccm n/100 KOH
Die Acidität des verwandten dest. H_2O betrug 1,5 ccm n/100 KOH
Acidität der diffundierten Stoffe 4,2 ccm n/100 KOH
oder auf 100 ccm Moorwasser umgerechnet:
100 ccm Moorwasser sind 0,0063 n HCl sauer.

Die beiden Versuche stimmen gut überein. Vergleicht man das beim Dialysieren erhaltene Resultat mit dem durch direktes Titrieren gewonnenen (0,008 n-HCl sauer), so war der frühere Wert etwas höher. Dies kann aber mit der verschiedenen Jahreszeit der Entnahme der Wasserproben zusammenhängen. Die erste Probe wurde Ende Mai, die dialysierte Probe Mitte Oktober entnommen. Ein direktes Titrieren mit n/100 KOH der letzten Probe ergab 100 ccm Moorwasser = 0,0075 n-HCl sauer. Auch wäre es denkbar, daß bereits in der kurzen Zeit die n/100 KOH zersetzend auf die Humuskolloide eingewirkt und geringe CO_2-Mengen in Freiheit gesetzt hat, wodurch der im Vergleich zur dialysierten Probe etwas zu hohe Wert der Acidität erklärt wäre. Dafür spricht auch der von van Schermbeck[1]) mitgeteilte Fall.

II. Untersuchung über die Natur der diffundierten Säure des Moorwassers in Paulsborn.

100 ccm unfiltrierten Moorwassers wurden 36 Stunden lang dialysiert. Die Acidität beträgt nach Versuch I B. = 0,0063 n-HCl. Die in den 200 ccm Wasser diffundierten Stoffe verbrauchen zur Neutralisation 0,0042 ccm n-KOH. Von der Überlegung ausgehend, daß die Acidität durch CO_2 bedingt werde, kochte ich die 200 ccm Wasser in einem Erlenmeyer-Kolben mit Rückflußkühler $^1/_2$ Stunde lang. Eventuell vorhandene CO_2 muß dabei entweichen, während andere Säuren wie Ameisensäure oder Schwefelsäure unter diesen Bedingungen zurückbleiben. Durch Zurücktitrieren der Flüssigkeit mit n/100 KOH muß man den Prozentgehalt der CO_2 finden können. Der Faktor, den man wegen der Alkalität des Glases anzubringen hat, beträgt in diesem Falle 0,4 ccm n/100 HCl.

---

[1]) A. a. O.

Nach dem Kochen brauchen die 200 ccm Wasser nur 0,0003 ccm n-KOH.

Versuch A.

Gesamtacidität der 200 ccm Wasser	= 5,7	n/100 KOH
Gesamtacidität der 200 ccm dest. Wassers	= 1,5	„ „
$^2/_3$ Acidität der Moorwasser	= 4,2	„ „
$^2/_3$ Acidität nach $^1/_2$ stündigem Kochen	= 0,3	„ „
$^2/_3$ des CO_2-Gehaltes der Moorwasser, unkorrigiert	= 3,9	„ „
Faktor der Alkalität des Glases	= 0,4	„ „
$^2/_3$ des CO_2-Gehaltes der Moorwasser	= 4,3	„ „
$^2/_3$ des CO_2-Gehaltes der Moorwasser	= 6,25	„ „

Mithin besteht die gesamte Acidität der Moorwasser in diesem Fall aus CO_2.

Versuch B.

Acidität der 200 ccm Wasser in der Vorlage	= 5,7	n/100 KOH
Acidität der 200 ccm destillierten Wassers	= 1,6	„ „
$^2/_3$ Acidität der 100 ccm Moorwassers	= 4,1	„ „
$^2/_3$ Acidität nach $^1/_2$ stündigem Kochen	= 0,4	„ „
$^2/_3$ des CO_2-Gehaltes des Moorwassers, unkorrigiert	= 3,7	„ „
Faktor der Acidität des Glases	= 0,4	„ „
$^2/_3$ des CO_2-Gehaltes des Moorwassers	= 4,1	„ „
CO_2-Gehalt der 100 ccm Moorwasser	= 6,15	„ „

Acidität der 100 ccm Moorwasser = 0,0063 n-HCl
CO_2-Gehalt der 100 ccm Moorwasser = 0,0062 n-KOH.

Die beiden Versuche stimmen überein.

Da außer Kohlensäure auch Schwefelwasserstoff, der als Zersetzungsgas häufig im Moorwasser vorkommt, sich aber bei Luftzutritt zu H_2SO_4 oxydiert, beim Kochen flüchtig ist, so erübrigt noch der qualitative Nachweis der CO_2. Zu diesem Zwek wurden 200 ccm 36 Stunden lang dialysiertes Moorwasser in eine Saugflasche gegossen und 10 Minuten lang Luft, die durch eine vorgelegte Waschflasche mit 40 % KOH von CO_2 befreit war, hindurchgesogen. Dann wurden durch einen Trichter schnell 3 ccm konzentriertes $Ba(OH)_2$ hinzugegeben. Es trat eine, wenn auch geringe, so doch deutlich sichtbare Trübung ein. Dadurch, sowie durch das Wegkochen der Acidität des dialysierten Moorwassers dürfte erwiesen sein, daß in dem Falle des Paulsborner Moores freie CO_2 die Acidität des Moorwassers ausmachte.

Die bei der Untersuchung der zersetzenden Agentien des Moorwassers gefundenen Resultate möchte ich in folgenden Sätzen kurz zusammenfassen:

100 ccm Moorwasser des roten und schwarzen Moores in der Rhön sind 0,007 n-HCl sauer; 100 ccm Moorwasser des Paulsborner Moores 0,0063 n-HCl sauer. Im Paulsborner Moorwasser besteht die ganze Acidität aus freier Kohlensäure. Die beim Dialysieren braungefärbten Humuskolloide bleiben diesseits der Membran zurück und reagieren nicht sauer. Das zersetzende Agens im Moorwasser ist in diesem Fall die freie Kohlensäure.

Berlin, November 1909.

Über die Molekulargröße des Tannins;

von

Leo F. Iljin.

Bei der Durchsicht der Resultate, zu welchen die neuesten Untersuchungen über das Tannin geführt haben, lassen sich zwei Schlüsse ziehen. Erstens steht es außer Zweifel, daß in den Sorten des Handelstannins stets ein sehr kompliziertes Gemenge mehrerer Stoffe vorliegt, zweitens kann auf Grund der Ergebnisse, zu welchen die Untersuchungen verschiedener Forscher über diesen Gegenstand geführt haben, auch der Schluß gezogen werden, daß das Tannin als ein sehr unbeständiger Körper angesehen werden muß, unbeständiger, als man früher gedacht hatte. Unter Berücksichtigung dieser Umstände können, wie es scheint, die Widersprüche erklärt werden, denen man in der neueren Literatur über die Eigenschaften und Strukturverhältnisse des Tannins begegnet.

Um aber ein richtiges Bild über die Zusammensetzung und Eigenschaften des Tannins aus derartigen widersprechenden Angaben zu erhalten, ist sowohl das zu beachten, was sich nur auf das Tannin bezieht, als auch die Arbeiten, welche nur

die Spaltungsprodukte des Tannins zum Gegenstand haben oder solche Stoffe, welche im Rohtannin vorkommen, die aber wegen Mangels an Beweismaterial, ob ihnen die Eigenschaften des Tannins zukommen, nicht über jeden Zweifel erhaben sind.

Zu den vielen Fragen, deren Entscheidung als das beste Kriterium für die Klassifikation der Arbeiten über das Tannin in der bezeichneten Richtung angesehen werden kann, gehört die Feststellung der Molekulargröße des Tannins. Diesen Gegenstand verfolgt aber nur eine sehr begrenzte Zahl von Abhandlungen.

So z. B. bestimmte E. Paterno[1]) die Molekulargröße des Tannins kryoskopisch in Lösungen von Essigsäure und Wasser. Die von ihm angeführten Größen konnten aber, wie bald darauf J. Ssabanejew[2]) zeigte, nicht den wahren Tatsachen entsprechen, weil die Versuche unter nicht für das Tannin anwendbaren Bedingungen ausgeführt waren. So erhielt J. Ssabanejew für ein von ihm nach der Methode J. Löwes[3]) gereinigtes Tannin nach der kryoskopischen Methode, in wäßriger Lösung bestimmt, den Wert 1304 – 1340. P. Walden[4]) erhielt nach der ebullioskopischen Methode, wobei Aceton als Lösungsmittel diente, für ein von ihm gereinigtes Tannin in einem Falle den Wert 1350—1560, bei einem anderen Muster wurden Werte erhalten, die annähernd die Hälfte der genannten Zahl erreichten.

Ferner bestimmte A. Vournasos[5]) für ein von ihm aus Tannin hergestelltes Benzoylprodukt nach der kryoskopischen Methode in Äthylenbromid die Molekulargröße und erhielt Werte, die denjenigen der Benzoyldigallussäure nahe kamen. Weiter erhielt aber S. J. Lloyd[6]) für Acetyltannin fast dreimal so große Zahlen, wie sie die Formel einer Acetyldigallussäure verlangt. Leider ist die Molekulargröße der von M. Nierenstein[7]) für seine aus Tannin erhaltenen Acetylprodukte nicht bekannt.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 458.
[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **22**, 102.
[3]) Zeitschr. analyt. Chem. **11**, 373.
[4]) Ber. **31**, 3167.
[5]) A. Vournasos: Le tannin de la noix de galle. Paris 1903, S. 24.
[6]) Chem. News XCVII, S. 133. [7]) Ber. **43**, 628.

Kürzlich zeigte ich[1]) aber, daß das von mir nach den verschiedenen Methoden gereinigte Tannin die Zusammensetzung einer Digallussäure nicht besitzt. Bei der Bestimmung der Molekulargröße für von mir gereinigte Tanninmuster erhielt ich gegenwärtig Werte, die die von Ssabanejew und Walden erhaltenen Größen bestätigen.

Es wurden von mir bei der Anwendung der ebullioskopischen Methode im Landsbergerschen, von Mac-Coy veränderten Apparate folgende Werte erhalten:

1. Versuch. Tannin von der Zusammensetzung C 54,44 %, H 3,74 %. 0,98 g Substanz, in 14,62 g Aceton gelöst, gaben eine Erhöhung von 0,07°, demnach M = 1637.

2. Versuch. Tannin von der Zusammensetzung C 54,36 %, H 3,36 %. 1,02 g Substanz, in 15,54 g Aceton gelöst, gaben eine Erhöhung von 0,09°, demnach M = 1247.

3. Versuch. Tannin von der Zusammensetzung C 53,89 %, H 3,27 %. 0,85 g Substanz, in 15,14 g Aceton gelöst, erhöhten den Siedepunkt um 0,06°, demnach M = 1600.

4. Versuch. Tannin von der Zusammensetzung C 54,02, H 3,25 %. 0,75 g Substanz, in 13,64 g Aceton gelöst, erhöhten den Siedepunkt um 0,06°, demnach M = 1567.

Wenn man sowohl die von mir für die einzelnen Fraktionen des Tannins erhaltenen Resultate und die Werte, zu welchen die Bestimmung der Molekulargröße verschiedener Tanninmuster geführt haben, in Betracht zieht und auch diejenigen Tatsachen, welche von anderen Autoren bei der Untersuchung des Tannins erhalten worden sind, berücksichtigt, so ist der Schluß erlaubt, daß das Rohtannin, außer Digallussäure und Nierensteins Leukotannin, eine nicht unbedeutende Menge eines wenig erforschten amorphen Körpers, eines Derivates der Gallussäure von komplizierter Zusammensetzung enthält, welchem, meiner Meinung nach, die Bezeichnung Tannin reserviert bleiben sollte.

St. Petersburg, im Juni 1910.

---

[1]) Ber. 42, 1731.

Notizen zur Darstellung substituierter Zimtsäuren;[1])

von

Theodor Posner.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

Zu einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit benötigte ich einer größeren Anzahl substituierter Zimtsäuren und deren Ester. Einige bei dieser Gelegenheit neu dargestellter Ester, sowie Verbesserungen der bisher üblichen Darstellungsweisen substituierter Zimtsäuren erscheinen mir einer kurzen Mitteilung wert.

A. Kernsubstituierte Zimtsäuren.

Die Ester der kernsubstituierten Zimtsäuren werden aus den freien Säuren stets am besten durch sechsstündiges Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol, der mit 10 % konzentrierter Schwefelsäure versetzt ist, erhalten. Wenn nichts Besonderes angegeben ist, wurde im Folgenden stets diese Methode benutzt.

o-Nitrozimtsäure. Der Äthylester wurde aus der technischen Säure dargestellt. Löst man den rohen Ester in 5 Teilen Alkohol und kühlt mit Eis, so kristallisieren noch beträchtliche Mengen von p-Nitroester aus, von dem eiskalt abgesaugt wird.

m-Nitrozimtsäure wurde nach der Vorschrift von Tiemann und Oppermann[2]) durch neunstündiges Kochen von 100 g m-Nitrobenzaldehyd, 60 g wasserfreiem Natriumacetat und 150 g Essigsäureanhydrid am Steigrohr dargestellt.

p-Nitrozimtsäure wurde aus p-Nitrobenzaldehyd in gleicher Weise gewonnen.

o-Aminozimtsäure entsteht glatt nach der Vorschrift von Gabriel.[3]) In eine heiße, mit starkem Ammoniak übersättigte Lösung von 270 g Eisenvitriol wird eine ammoniaka-

[1]) Eingegangen am 19. September 1910.

[2]) Ber. 13, 2060 (1880). [3]) Ber. 15, 2294 (1882).

lische Lösung von 30 g o-Nitrozimtsäure eingetragen. Nachdem noch 10 Minuten lang erhitzt worden ist, wird abgesaugt und das eingeengte Filtrat so lange mit Salzsäure versetzt, als dadurch noch Fällung entsteht. Ausbeute: 24 g. Der Äthylester wurde nach dem Verfahren von Friedländer und Weinberg[1]) dargestellt. 20 g o-Nitrozimtsäureester wurden in 300 ccm siedenden Alkohols gelöst und mit 50 g Zinn gekocht, indem man durch den Rückflußkühler so lange von Zeit zu Zeit konzentrierte Salzsäure zugießt, bis diese keine sichtbare Reaktion mehr hervorruft. Dann wird noch eine halbe Stunde lang gekocht. Die verdünnte und entzinnte Lösung wird mit Soda fast neutralisiert und dann mit Natriumacetat gefällt. Der Niederschlag wird zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst und nochmals mit Natriumacetat gefällt. Ausbeute: 10 g reinen Esters.

m-Aminozimtsäure. Als diese Säure nach der Vorschrift von Gabriel[2]) durch Reduktion der Nitrosäure mit ammoniakalischer Eisenvitriollösung dargestellt wurde, zeigte sich bei dem Versuch, die vom Eisenoxyd abgesaugte ammoniakalische Lösung direkt mit Essigsäure zu fällen, daß hierbei nicht die freie Aminosäure, sondern deren essigsaures Salz ausfällt. Dasselbe kann sehr zweckmäßig zur Isolierung der Aminosäure dienen, indem man das trockene Salz (22,3 g) mit 9 Teilen Wasser und der berechneten Menge calcinierter Soda (5,3 g) auf dem Wasserbad löst und erkalten läßt. Durch Lösen in heißer Salzsäure erhält man aus dem Acetat das Chlorhydrat, während beim Versetzen einer konzentrierten Lösung des Chlorhydrats in Natriumacetatlösung mit Eisessig wieder das Acetat ausfällt.

Acetat, $C_9H_9O_2N$, $C_2H_4O_2$. Gelbliche Krystalle aus Wasser. Schmelzp. 267° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und in heißem Alkohol.

0,1826 g Substanz gaben 9,8 ccm N bei 12,5° und 763 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N$:	Gefunden:
N 6,3	6,4 %.

Der Äthylester läßt sich bequem darstellen, indem man in eine siedende Lösung von 35 g m-Nitrozimtsäureester in

[1]) Ber. 15, 1422 (1882). [2]) Ber. 16, 2038 (1883).

in 300 ccm Alkohol 56 g granuliertes Zinn und im Laufe einer Stunde allmählich ca. 250 ccm konzentrierter Salzsäure einträgt. Die erkaltete Lösung wird direkt in überschüssige starke Natronlauge und Eisstückchen eingerührt. Das ausgeschiedene gelbe Pulver wird auf einem Hartfilter abgesaugt und mit verdünnter Natronlauge und Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdampfen nahezu reinen Aminoester.

p-Aminozimtsäure wurde analog der o-Aminosäure dargestellt. Zur Gewinnung des Äthylesters wurden nach dem Verfahren von Einhorn[1]) 44 g p-Nitroester unter gelindem Erwärmen in eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von 230 g Zinnchlorür in $^1/_2$ Liter Eisessig eingetragen. Nach Beendigung der ziemlich heftigen Reaktion wird verdünnt, mit calcinierter Soda fast neutralisiert, mit starker Natronlauge übersättigt und direkt ausgeäthert.

Acetyl-o-aminozimtsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}NHCO.CH_3\\CH:CH.COOH\end{cases},$$

ist anscheinend bisher noch nicht beschrieben worden. Sie entsteht aus 12 g Aminosäure und 30 ccm Essigsäureanhydrid unter ziemlich starker Selbsterwärmung. Nach dem Zerdrücken der dicken Brocken wird noch eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt und das erkaltete Produkt direkt abgesaugt und mit kaltem Alkohol weiß gewaschen. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 250°—251° nach vorherigem Sintern.

0,1895 g Substanz gaben 11,9 ccm N bei 19,5° und 743 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N$:	Gefunden:
N	6,8	7,0 %.

o-Oxyzimtsäure (o-Cumarsäure) wurde nach Ebert[2]) durch Kochen von Cumarin mit Natriumäthylat erhalten. Die daselbst ebenfalls angegebene Darstellung mit starker Kalilauge verläuft sehr viel schlechter. Ester der o-Cumarsäure scheinen überhaupt noch nicht dargestellt worden zu sein. Der Äthylester,

[1]) Ann. Chem. **311**, 159 (1900).
[2]) Ann. Chem. **226**, 351 (1884).

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH:CH-COOC_2H_5\end{cases}$$

entsteht glatt, wenn man 5 g o-Cumarsäure mit 50 g absolutem Alkohol kocht, der 2% HCl enthält. Nach sechsstündigem Kochen gießt man auf Eis, nimmt die feste Abscheidung in Äther auf, schüttelt einigemale mit wenig Sodalösung aus und verdunstet den Äther. Der Ester bildet farblose Kristalle aus Wasser oder verdünntem Methylalkohol. Schmelzp. 85°—86°. Er ist sehr leicht löslich in Laugen, löst sich aber auch etwas in Sodalösung. Beide Lösungen sind zitronengelb.

0,2977 g Substanz gaben 0,7475 g CO_2 und 0,1636 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C	68,8	68,5 %
H	6,2	6,1 „.

m-Oxyzimtsäure wurde durch mehrstündiges Erhitzen der weiter unten beschriebenen m-Acetoxyzimtsäure mit starker Natronlauge, Verdünnen und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Schmelzp. 193°. Der Methylester, der schon von Rieche[1]) mit Hilfe von Jodmethyl erhalten worden ist, läßt sich nach der gewöhnlichen Esterifizierungsmethode glatt darstellen. Er scheint jedoch besonders leicht verseifbar zu sein, denn als die Reaktionsflüssigkeit einmal direkt in Sodalösung, anstatt wie sonst in Eiswasser gegossen wurde, resultierte nur Oxyzimtsäure. Der Methylester wird aus verdünntem Holzgeist umkristallisiert und schmilzt bei 87°—88°.

p-Oxyzimtsäure ist bequem aus 100 g p-Oxybenzaldehyd, 160 g Natriumacetat und 200 g Essigsäureanhydrid durch achtstündiges Kochen im Ölbad am Rückflußkühler zu erhalten. Ausbeute: 83 g. Der Methylester,

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH:CH.COOCH_3\end{cases}$$

scheint bisher noch nicht beschrieben worden zu sein. Er bildet, aus alkalischer Lösung mit Kohlensäure umgefällt und aus 50prozent. Holzgeist umkristallisiert, ein hellsandgelbes Pulver vom Schmelzp. 139°—140°.

---

[1]) Ber. 22, 2357 (1889).

o-Acetoxyzimtsäure entsteht nach der Angabe von Tiemann und Herzfeld[1]) aus Salicylaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nur in sehr schlechter Ausbeute, da die Hauptmenge der Substanz in Cumarin übergeht.

m-Acetoxyzimtsäure läßt sich glatt durch siebenstündiges Kochen von 100 g m-Oxybenzaldehyd, 200 g Natriumacetat und 250 g Essigsäureanhydrid nach den etwas veränderten Angaben von Tiemann und Ludwig[2]) gewinnen.

p-Acetoxyzimtsäure entsteht weder aus p-Oxybenzaldehyd nach dem analogen Verfahren, noch durch nachträgliches Kochen der p-Oxyzimtsäure mit Essigsäureanhydrid, sondern nur aus Natrium-p-oxybenzaldehyd nach dem Verfahren von Tiemann und Herzfeld.[3])

Bei der o-Methoxyzimtsäure und ihren Estern wurden die älteren Angaben von Perkin[4]) über die stereoisomeren Modifikationen im allgemeinen bestätigt gefunden, doch lassen sich die Verbindungen der α-Reihe (die Cis-Formen), die Perkin aus Natriumcumarin und Jodmethyl im Rohr bei 150° darstellte, sehr viel bequemer mit Dimethylsulfat in der Kälte gewinnen.

α-o-Methoxyzimtsäure (o-Cumar-α-methyläthersäure) wird gleichzeitig mit ihrem Methylester gewonnen, indem man 100 g Cumarin mit 700 g Wasser und 55 g festem Natriumhydroxyd 6 Stunden lang am Rückflußkühler kocht und am nächsten Tage die klarfiltrierte Lösung 2 Stunden lang mit 108 g Dimethylsulfat auf der Schüttelmaschine schüttelt. Die, wenn nötig, wieder alkalisch gemachte Flüssigkeit liefert beim Ausäthern den Methylester (42 g), der nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers direkt verwendet wird, da er sich bei der Destillation zersetzt. Die ausgeätherte wäßrige Flüssigkeit gibt beim Ansäuern eine ölige Abscheidung der Säure, die abgetrennt und in ca. 20 ccm 50prozent. Essigsäure gelöst, beim Stehen gut kristallisiert. Die Ausbeute an kristallisierter Säure beträgt etwa 15 g.

β-o-Methoxyzimtsäure (o-Cumar-β-methyläther-

---

[1]) Ber. **10**, 284 (1877). [2]) Ber. **15**, 2048 (1882).
[3]) Ber. **10**, 65 (1877).
[4]) Chem. Soc. **39**, 409, 418 (1877); **69**, 1247 (1896).

säure) entsteht am bequemsten durch neunstündiges Kochen von 90 g Salicylaldehydmethyläther, 60 g Natriumacetat und 170 g Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler in einer Ausbeute von 65 g. Der von Perkin[1]) aus dem Chlorid der Säure mit Holzgeist dargestellte Methylester entsteht viel bequemer und in nahezu quantitativer Ausbeute nach dem gewöhnlichen Verfahren. Er bildet ein stark lichtbrechendes farbloses Öl, das bei 745 mm Druck bei 303,6° (Faden ganz im Dampf) siedet. Der hierzu nötige Salicylaldehydmethyläther läßt sich viel bequemer, als nach der älteren Angabe von Voswinckel[2]) erhalten, wenn man 150 g Salicylaldehyd mit 500 ccm Wasser, 210 ccm starker Natronlauge und 94 g Dimethylsulfat zuerst $^1/_2$ Stunde lang unter Kühlung und dann noch eine Stunde lang auf der Schüttelmaschine schüttelt. Nach erneuter Zugabe von 60 g festem Natriumhydroxyd und 94 g Dimethylsulfat wird wieder eine Stunde lang geschüttelt. Beim Ausäthern resultieren 91 g Methyläther, der bei einem Druck von 754 mm bei 243,4° (Faden ganz im Dampf) siedet, während die ausgeätherte Flüssigkeit beim Ansäuern 53 g unveränderten Salicylaldehyd zurückliefert. Die Ausbeute an Äther beträgt demnach 84 % der Theorie.

m-Methoxyzimtsäure. Für diese Säure galt bisher die von Tiemann und Ludwig[3]) angegebene Methylierung der m-Cumarsäure mit Jodmethyl und Kali als die beste Darstellungsweise. Sehr viel bequemer läßt sich die Säure aber aus m-Methoxybenzaldehyd und Malonsäure nach Art der Knoevenagelschen Kondensationen gewinnen, obwohl die Ausbeuten auch hier nur mäßig sind. Ein Gemisch von 54 g m-Methoxybenzaldehyd und 50 g Malonsäure werden mit 50 ccm starken alkoholischen Ammoniaks (52 g NH_3 im Liter) übergossen und 6 Stunden lang im offenen Kolben im Ölbad auf 120° erhitzt. Die Schmelze wird in verdünntem Ammoniak gelöst. Hierbei bleibt ein Öl ungelöst, das durch Ausäthern entfernt wird. Beim Ansäuern liefert die wäßrige, ammoniakalische Lösung 33 g ziemlich reiner Säure. Die Menge des vorerwähnten öligen Nebenproduktes beträgt 39 g. Es riecht

[1]) Chem. Soc. 69, 1228 (1896).
[2]) Ber. 15, 2024 (1882). [3]) Ber. 15, 2049 (1882).

schwach isonitrilartig und destilliert fast völlig bei 305°—315°. Nach dreimaliger Fraktionierung wurden zwei etwa gleich große Anteile vom Siedep. 312°—115° und 315°—318° bei 762 mm Druck (Faden ganz im Dampf) erhalten. Beide Fraktionen ergaben annähernd die gleichen Analysenresultate.

I. Fraktion 312°—315°: 0,2778 g Substanz gaben 0,7084 g CO_2 und 0,1740 g H_2O.

II. Fraktion 312°—315°: 0,1342 g Substanz gaben 0,3411 g CO_2 und 0,0864 g H_2O.

III. Fraktion 315°—318°: 0,1656 g Substanz gaben 0,4230 g CO_2 und 0,1017 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$:	Gefunden:		
C	69,9	69,5	69,3	69,9 %
H	6,8	7,0	7,2	6,9 „.

Hiernach würde eine Verbindung $C_{12}H_{14}O_3$ vorliegen, für die aber keine irgendwie wahrscheinliche Konstitutionsformel aufgestellt werden konnte. Auf eine nähere Untersuchung wurde vorläufig verzichtet. Der für die vorgenannten Versuche nötige m-Methoxybenzaldehyd wird am bequemsten mit Hilfe von Dimethylsulfat gewonnen. 100 g m-Oxybenzaldehyd werden, in $^1/_2$ l Wasser und 40 g festem Natriumhydrat gelöst, mit 75 g Dimethylsulfat 1 Stunde lang geschüttelt. Nach erneutem Zusatz von 40 g Natron und 75 g Dimethylsulfat wird wieder 1 Stunde lang geschüttelt und dann ausgeäthert. Die ausgeätherte Flüssigkeit wird noch zweimal mit ebensoviel Natron und Dimethylsulfat je 1 Stunde lang geschüttelt und wieder ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge lieferten 78 g ganz reinen Aldehyd vom Siedepunkt 232°—232,5°. Der bisher anscheinend noch nicht bekannte m-Methoxyzimtsäuremethylester wurde in üblicher Weise gewonnen. Er bildet ein farbloses Öl, das bei 748 mm Druck bei 305°—307° (Faden ganz im Dampf) siedet.

0,1550 g Substanz gaben 0,3910 g CO_2 und 0,0888 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C	68,8	68,8 %
H	6,3	6,4 „.

p-Methoxyzimtsäure wurde nach der Vorschrift von Eigel[1]) aus 100 g Anisaldehyd, 60 g Natriumacetat und

[1]) Ber. **20**, 2530 (1887).

170 g Essigsäureanhydrid durch sechsstündiges Kochen am Steigrohr dargestellt. Ausbeute 40 g. Der Methylester zeigte den von Perkin[1]) angegebenen Schmelzp. 86°, wurde aber nach dem gewöhnlichen Veresterungsverfahren gewonnen. Der Siedepunkt lag bei 755 mm Druck bei 314°—315° (Faden ganz im Dampf).

3,4-Dioxyzimtsäure (Kaffeesäure) wurde zuerst nach der Angabe von Hlasiwetz[2]) aus Kaffeeextrakt, dann aber bequemer synthetisch nach Hayducks[3]) Vorschrift gewonnen, doch ist es vorteilhafter, das Gemisch von 100 g Protocatechualdehyd[4]), 100 g Malonsäure und 35 g Eisessig anstatt auf 120° 10 Stunden lang im lebhaft siedenden Wasserbad zu erhitzen. Die Ausbeute betrug 30 g, die zum Umkristallisieren etwa 2 l Wasser beanspruchen. Zweckmäßig ist es, das Produkt zuerst mit wenig Wasser auszukochen, wobei alle dunkelbraunen Nebenprodukte in Lösung gehen. Während dieser erste Anteil unreine dunkle Kristalle von Kaffeesäure liefert, erhält man aus den späteren Auskochungen die Säure gleich hellgelb und rein. Bei der Veresterung mit Methylalkohol und Schwefelsäure zeigte die Kaffeesäure ein anormales Verhalten, auf dessen Aufklärung jedoch vorläufig wegen Zeitmangels verzichtet werden mußte. Als 37 g Säure mit 370 g Methylalkohol und 37 g konzentrierter Schwefelsäure 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wurden, schied sich beim Eingießen des Reaktionsgemisches im Wasser eine schwärzliche ölige Flüssigkeit ab, die nach einigen Stunden von der wäßrigen Flüssigkeit (s. unten) getrennt wurde. Nach mehreren Tagen erstarrte das Produkt und wurde aus verdünntem Methylalkohol mit Tierkohle umkristallisiert. Es bildet fast farblose Kristalle vom Schmelzp. 131°—132° und ist in Sodalösung unlöslich. Diese Substanz, die nach ihren Eigenschaften zuerst als der erwartete Methylester der Kaffeesäure angesehen wurde, ergab trotz sorgfältiger Reinigung Analysen-

[1]) Chem. Soc. **39**, 439 (1881).

[2]) Ann. Chem. **142**, 358 (1867). [3]) Ber. **36**, 2935 (1903).

[4]) Die verwendeten, schönen Präparate von Protocatechualdehyd, Vanillin und Piperonal verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Fabrik von Fritzsche & Co. in Hamburg, der ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

resultate, die sich mit dieser Annahme nicht vereinen ließen. Anstatt auf die erwartete Formel $C_{10}H_{10}O_4$, stimmen dieselben leidlich auf die eine Methylgruppe mehr enthaltende Formel $C_{11}H_{12}O_4$, noch besser allerdings auf die ganz unerklärliche Formel $C_{21}H_{20}O_8$. Für die Richtigkeit der Formel $C_{11}H_{12}O_4$, d. h. dafür, daß neben der Veresterung der Carboxylgruppe noch an anderer Stelle eine Methylgruppe für ein Wasserstoffatom eingetreten ist, scheint das in den folgenden Zeilen beschriebene Nebenprodukt der Veresterung zu sprechen. Die vorliegende, in Sodalösung unlösliche Verbindung $C_{11}H_{12}O_4$ wäre danach vermutlich der Methylester der gleichzeitig entstehenden, in folgendem beschriebenen sauren Verbindung. Allerdings erscheint es auch nicht unmöglich, daß trotz der abweichenden Analysenresultate doch der normale Methylester der Kaffeesäure vorliegt, der sich auf dem beschriebenen Wege nicht rein erhalten läßt. Die besagte Verbindung vom Schmelzpunkt 131°—132° ergab folgende Analysenresultate.

I. 0,1409 g Substanz gaben 0,3265 g CO_2 und 0,0639 g H_2O.
II. 0,1101 g Substanz gaben 0,2556 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.

	Berechnet für			Gefunden:	
	$C_{10}H_{10}O_4$:	$C_{11}H_{12}O_4$:	$C_{21}H_{20}O_8$:	I.	II.
C	61,8	63,5	63,0	63,2	63,3 %
H	5,1	5,8	5,1	5,1	5,1 „ .

Die oben erwähnte, von der vorstehenden Verbindung getrennte wäßrige Lösung, scheidet bei mehrtägigem Stehen schöne gelbe Kristalle eines Nebenproduktes ab, das die Zusammensetzung des erwarteten Methylesters der Kaffeesäure hat, also eine Verbindung $C_{10}H_{10}O_4$ darstellt. Trotzdem ist diese Verbindung offenbar nicht der erwartete Ester, denn sie ist leicht löslich in Sodalösung und wird durch Schwefelsäure unverändert wieder gefällt, enthält also anscheinend noch die intakte Carboxylgruppe. Mehrmals aus Wasser mit Tierkohle umkristallisiert, bildet die Verbindung ein hellgelbliches Pulver vom Schmelzpunkt 159°—160°. Nach diesem Schmelzpunkt lag die Vermutung nahe, daß das Nebenprodukt Ferulasäure (3-Methoxy-4-oxyzimtsäure) sein könne, daß also wider Erwarten ein Phenolhydroxyl methyliert worden sei. Diese Vermutung erwies sich aber nach der starken Schmelz-

punktsdepression einer Mischprobe beider Substanzen als falsch. Die Konstitution des Nebenproduktes konnte noch nicht aufgeklärt werden.

0,1267 g Substanz gaben 0,2874 g CO_2 und 0,0579 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C	61,9	61,9 %
H	5,1	5,1 „ .

3-Methoxy-4-oxyzimtsäure (Ferulasäure) ist anscheinend aus Vanillin bisher noch nicht synthetisch gewonnen worden, läßt sich aber nach dem Knoevenagelschen Verfahren bequem erhalten, wenn man ein Gemisch von je 10 g Vanillin[1]) und Malonsäure mit 18 ccm kalt gesättigten (4,6 fach normalen) alkoholischen Ammoniaks übergießt und eine halbe Stunde lang im offenen Kölbchen in einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Die Schmelze wird in Sodalösung gelöst und aus der kalt filtrierten Lösung die Säure mit Schwefelsäure gefällt. Die Ausbeute beträgt 6,3 g. Bei längerem Erhitzen oder bei Verwendung anderer Kondensationsmittel war die Ausbeute stets wesentlich schlechter. Die Eigenschaften der Säure entsprachen den Angaben von Tiemann.[2]) Der Methylester wurde in üblicher Weise dargestellt und bildet ein langsam erstarrendes Öl. Sein Siedepunkt liegt unter 11 mm Druck bei 202° (Faden ganz im Dampf), der Schmelzpunkt bei 63°—64°. Analysiert wurde der Ester nicht, doch wurde das Vorliegen eines solchen durch die an anderer Stelle beschriebene Umsetzung bewiesen.

3,4-Methylendioxyzimtsäure (Piperonylacrylsäure) wird nach der Vorschrift von Knoevenagel[3]) bequem gewonnen. Ein Gemisch von 75 g Piperonal[1]) und 60 g Malonsäure wurde mit 130 ccm starkem (4,6 fach normalem) alkoholischem Ammoniak übergossen und im offenen Kolben zwei Stunden lang im lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Die Schmelze wird durch Lösen in Soda und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt. Die Ausbeute betrug 45 g. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 236°—238°. Der noch nicht bekannte Methylester wurde in gewohnter Weise dargestellt.

---

[1]) Vgl. S. 432, Fußnote 4.

[2]) Ber. 9, 416 (1876). [3]) Ber. 31, 2607 (1898).

Er bildet farblose Kristalle, die in kaltem Alkohol und Methylalkohol ziemlich schwer löslich sind. Schmelzp.: 133°—134°.

B. In der Seitenkette substituierte Zimtsäuren.

α-Methylzimtsäure, $C_6H_5.CH{=}C(CH_3){-}COOH$, wurde entweder nach dem alten Verfahren von Slocum[1]) aus Benzaldehyd, propionsaurem Natron und Essigsäureanhydrid durch möglichst langes Erhitzen auf 100° oder auch aus direkt gewonnenem Methyl- oder Äthylester (s. unten) durch Verseifung (dreistündiges Kochen) mit der gleichen Gewichtsmenge Kaliumhydroxyd in wenig Wasser, 10 Teilen Alkohol und der zur Erzielung einer homogenen Lösung notwendigen Wassermenge erhalten. Letzteres Verfahren wurde eingeschlagen, weil es im vorliegenden Falle darauf ankam, ein Präparat zu bekommen, das mit aller Sicherheit frei von gewöhnlicher Zimtsäure war. Der Methylester kann durch Veresterung der Säure oder aber direkt auf folgende Weise dargestellt werden. In 250—500 g sorgfältig gereinigten, trocknen Propionsäuremethylester werden unter guter Eiskühlung 11,5 g Natrium in Form von feinem Draht eingetragen und dann allmählich 53 g Benzaldehyd eingetropft, indem durch fortgesetztes Umschwenken und starke Kühlung der Eintritt einer lebhaften Reaktion möglichst vermieden wird. Dann läßt man 12 Stunden lang zuerst in Eis und schließlich bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nun versetzt man mit 30 g Eisessig und so viel Wasser, daß gute Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten eintritt und alle feste Ausscheidungen gelöst sind. Die obere Schicht wird mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Hierbei wird die Hauptmenge des Propionsäureesters unverändert zurückgewonnen und kann von neuem verwendet werden. Die Ausbeute an α-Methylzimtsäuremethylester beträgt 50—60 g; sie ist um so besser, je mehr überschüssigen Propionester man verwendet. Der Siedepunkt des Methylesters liegt bei 254°. Das Destillat wird abgekühlt und nach dem Erstarren durch Abpressen auf Ton gereinigt. In ganz gleicher Weise wurde aus Propionsäureäthylester der anscheinend noch nicht bekannte

[1]) Ann. Chem. 227, 55 (1885).

Äthylester der α-Methylzimtsäure dargestellt. Sein Siedepunkt liegt bei 220°—230°.

0,1376 g Substanz gaben 0,3813 g CO_2 und 0,0951 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	75,8	75,6 %
H	7,4	7,7 „.

α-Äthylzimtsäure, $C_6H_5.CH{=}C(C_2H_5){-}COOH$, wurde ebenfalls nach der alten Vorschrift von Slocum[1]) dargestellt, nur wurde zur Gewinnung größerer Mengen nicht in Einschlußröhren, sondern im offenen Kolben gearbeitet. Je 200 g buttersaures Natron, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid wurden in einem Kolben aus Resistenzglas[2]) mit kurzem Steigrohr und Chlorcalciumrohr 240 Stunden lang ohne Unterbrechung im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Masse wurde dann mit wenig Wasser versetzt, kurze Zeit zur Zersetzung des Anhydrids mit Wasserdampf behandelt und dann mit calcinierter Soda übersättigt. Dann wurde der Benzaldehyd mit Wasserdampf verjagt und die kalt filtrierte Lösung mit Schwefelsäure übersättigt. Der Schmelzpunkt der aus viel Wasser umkristallisierten Säure lag bei 114°, doch wurde die Schmelze erst bei 124° ganz klar. Der anscheinend noch nicht bekannte Methylester, $C_{12}H_{14}O_2$, wurde aus Buttersäuremethylester in ganz gleicher Weise gewonnen, wie dies oben bei dem Methylester der α-Methylzimtsäure geschildert worden ist. Hier ist es ganz besonders nötig, den Benzaldehyd ganz allmählich und unter sehr guter Eiskühlung einzubringen, da sonst die Einwirkung explosionsartig erfolgt und die Temperatur so stark steigt, daß das ganze Reaktionsgemisch verbrennt. Die Ausbeute betrug bei Anwendung der gleichen Mengen wie oben 35 g. Der Methylester ist ein gelbliches Öl vom Siedep. 250°—260°.

0,1512 g Substanz gaben 0,4194 g CO_2 und 0,1034 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	75,8	75,7 %
H	7,4	7,7 „.

[1]) Ann. Chem. 227, 55 (1885).

[2]) Kolben aus gewöhnlichem Glas waren stets schon nach etwa 100 Stunden durch und durch gesprungen.

Unter Verwendung gleicher Mengenverhältnisse wurde auch aus Buttersäureäthylester nach Claisen[1]) der Äthylester der α-Äthylzimtsäure erhalten. Siedep. 225°—240°.

α-Phenylzimtsäure[2]), $C_6H_5 . CH{=}C(C_6H_5){-}COOH$, wurde analog der α-Äthylzimtsäure aus 100 g phenylessigsaurem Natron, 70 g Benzaldehyd und 70 g Essigsäureanhydrid durch 240stündiges Erhitzen im Wasserbad erhalten. Kristalle aus Alkohol. Schmelzp. 169°—170°. Ausbeute 74 g. Der Methylester wurde ähnlich wie in den vorhergehenden Fällen gewonnen, doch findet die Reaktion hier nicht so heftig statt, so daß von dem Phenylessigsäureester nicht so große Überschüsse verwendet zu werden brauchen. Es wurden auf 114 g Phenylessigsäuremethylester 7 g Natriumdraht und 30 g Benzaldehyd verwandt. Findet sich nach zwölfstündigem Stehen noch unverändertes Natrium im Reaktionsgemisch vor, so muß nun zur Beendigung der Reaktion sehr vorsichtig angewärmt werden. Dann wird nach dem Erkalten mit 18 g Eisessig und genügend viel Wasser bis zur Schichtentrennung versetzt. Die ölige, in diesem Falle untere Schicht wird mit Sodalösung gewaschen. Hierbei scheiden sich häufig schon Kristalle des Methylesters ab, die durch Absaugen isoliert werden. Das gereinigte und getrocknete Öl wird fraktioniert. Die über 240° übergehenden Anteile erstarren nach kurzer Zeit. Der Ester wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und schmilzt bei 73°.

β-Methylzimtsäure, $C_6H_5.C(CH_3){=}CH{-}COOH$, wurde nach der Vorschrift von Rupe[3]) gewonnen. Die Wasserabspaltung aus dem Oxyester wurde, wie dort angegeben, durch dreistündiges Kochen mit dem dreifachen Volumen technischer Ameisensäure bewirkt. Hierzu ist zu bemerken, daß bei dieser Operation schon eine recht erhebliche Verseifung eintrat, so daß beim Versetzen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser und beim Ausschütteln des rohen Methylzimtsäureesters mit Sodalösung ziemlich große Mengen freier β-Methylzimtsäure in die wäßrigen Schichten übergehen und

[1]) Ber. **23**, 978 (1890).
[2]) Oglialoro, Gaz. chim. ital. **27**, 2, 49 (1897); **31**, 2, 77 (1901).
[3]) Ann. Chem. **369**, 321 (1909).

aus ihnen mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt werden können. Der Methylester[1]) wurde aus der freien Säure durch die gewöhnliche Veresterungsmethode gewonnen. Ausbeute 26 g aus 25 g Säure.

β-Äthylzimtsäure, $C_6H_5.C(C_2H_5)=CH.COOH$. Die Darstellung geschah nach den Angaben von Rupe und Busolt[2]), doch fand ich einige kleine Abänderungen zweckmäßig. Es wurden 6 Portionen von je 33 g Propiophenon, 55 g (38,5 ccm) Bromessigsäureäthylester, 125 g Benzol und 22 g Zinkspähnen in üblicher Weise verarbeitet. Nach dem Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure wurden die gesamten abgeschiedenen Benzolschichten über Nacht mit Chlorcalcium getrocknet. Dann wurde das Benzol auf dem Wasserbad abdestilliert, indem schließlich noch drei Stunden lang ein trockner Kohlensäurestrom durchgeleitet wurde. Der zurückbleibende, bisher nur als Öl bekannte β-Phenyl-β-äthylhydracrylsäureäthylester, dessen Menge roh 354 g betrug, erstarrte kristallinisch und ergab durch Aufstreichen auf porösen Ton 212 g festen, ziemlich reinen Esters. Derselbe ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und läßt sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren. Der Schmelzpunkt des reinen Esters ist 35°.

0,1851 g Substanz gaben 0,4762 g CO_2 und 0,1370 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}O_3$:	Gefunden:
C	70,3	70,2 %
H	8,1	8,3 „ .

Für die Verseifung des Oxyesters wurde es am zweckmäßigsten gefunden, je 40 g des rohen Esters mit einer Lösung von 4,2 g Natrium in 100 ccm gewöhnlichem Alkohol zwei Stunden lang zu kochen. Dann wird mit Wasser verdünnt, klar filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die Gesamtausbeute an β-Phenyl-β-äthylhydracrylsäure (aus 200 g Propiophenon) betrug 116 g. Die Säure darf in unreinem Zustande nicht bei 100° getrocknet werden, da sie sich hierbei verflüssigt und ziemlich stark zersetzt. Zur Wasserabspaltung wurden je 10 g der Hydracrylsäure in 30 g

[1]) Schroeter, Ber. **40**, 1593 (1907).
[2]) Ber. **40**, 4537 (1907).

konzentrierter Schwefelsäure ohne Kühlung gelöst und nach zehn Minuten auf Eis gegossen und das Produkt, wie von Rupe und Busolt angegeben, durch vorsichtiges Zutropfen von Wasser zur alkoholischen Lösung des Rohproduktes gereinigt. Hierbei wurden im ganzen nur 26 g kristallinischer β-Äthylzimtsäure vom angegebenen Schmelzpunkt 95° erhalten, doch ergaben die wäßrig-alkoholischen Mutterlaugen durch Ausäthern noch 30 g einer öligen unreinen Säure, die bei der Veresterung 9 g an reinem Ester lieferte. Der Äthylester wurde in üblicher Weise aus der reinen Säure gewonnen und bildete ein farbloses Öl, das bei 755 mm Druck bei 269°—271° (unkorrigiert) oder bei 20 mm Druck bei 157° (Faden ganz im Dampf) siedet. Der Methylester siedet bei 757 mm Druck bei 265°—266° (Faden ganz im Dampf).

β-Phenylzimtsäure, $(C_6H_5)_2C{=}CH{-}COOH$. Auch diese Säure wurde nach der Vorschrift von Rupe und Busolt[1]) dargestellt. Aus vier Portionen von je 45 g Benzophenon, 50 g (35 ccm) Bromessigester, 125 g Benzol und 20 g Zinkspänen wurden im ganzen 180 g festen, auf Ton abgepreßten Diphenyloxypropionsäureesters gewonnen. Zur Verseifung wurden je 20 g dieses Esters mit einer Lösung von 1,7 g Natrium in 50 ccm gewöhnlichen Äthylalkohols zwei Stunden lang gekocht. Nach dem Zusatz von Wasser wird von etwas Benzophenon abfiltriert und mit Schwefelsäure gefällt. Ausbeute an Diphenyloxypropionsäure 88,4 g aus 180 g Benzophenon. Auch diese Säure darf in unreinem Zustande nicht bei 100° getrocknet werden. Die Wasserabspaltung, die durch dreistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nach den Angaben von Rupe und Busolt ausgeführt wurde, ergab 26 g reiner β-Phenylzimtsäure. Der anscheinend noch nicht bekannte Methylester wurde aus der Säure durch Veresterung erhalten. Er bildet ein dickes farbloses Öl, das bei 13 mm Druck bei 194,6°—194,8° (Faden ganz im Dampf) siedet.

C. Analoga der Zimtsäure.

Furfuracrylsäure, $C_4H_3O.CH{=}CH{-}COOH$, wurde, da hier die Darstellung des Esters nach der Claisenschen[2])

[1]) Ber. 40, 4537 (1907). [2]) Ber. 24, 143 (1891).

Methode besonders glatt verlief, meist aus diesem durch Verseifung hergestellt. Der Äthylester entsteht, wenn man 8,6 g Natriumdraht mit 210 ccm ganz reinen, trocknen Essigesters unter sorgfältiger Eiskühlung übergießt und unter fortgesetztem Kühlen und Umschwenken 36 g Furfurol allmählich eintropfen läßt. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur werden 22,5 g Eisessig und so viel Wasser zugesetzt, daß vollständige Trennung in zwei Schichten eintritt. Die obere Schicht wird mit Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Der Ester siedet bei 232°. In reinem Zustand erstarrt er zu großen, durchsichtigen gelben Kristallen vom Schmelzp. 14°. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 25 g, während die Hauptmenge des Essigesters zurückgewonnen wird. Ganz analog wurde mit einer Ausbeute von 24 g der Methylester erhalten.

Greifswald, 17. September 1910.

Über einige Amidderivate von Thiocarbonglykolsäuren;

von

B. Holmberg und **B. Psilanderhielm.**

Durch Umsatz von Dithiocarbamaten mit monochloressigsauren Salzen entstehen Salze von Thiocarbaminthioglykolsäuren. Ist noch Wasserstoff bei dem Stickstoffatom vorhanden, so spalten die entsprechenden freien Säuren von der allgemeinen Formel $RNH.CS.SCH_2COOH$ sehr leicht Wasser ab und geben innere Anhydride, welche als Derivate von Tetrahydrothiazol aufzufassen sind.[1]) Ganz analog verhalten sich die durch Reaktionen zwischen Dithiocarbamaten und Halogenessigestern entstehenden Thiocarbaminthioglykolsäureester, indem sie — wenn auch etwas weniger leicht als die Säurehydrate — in Thiazolidinverbindungen und Alkohole

[1]) B. Holmberg, dies. Journ. [2] 79, 253 (1909) und [2] 81, 451 (1910).

übergehen.[1]) Ähnlich dürften sich auch die Amidderivate der Thiocarbaminthioglykolsäuren verhalten, denn nach einer Angabe von A. Miolati[2]) erhält man bei Umsatz von Ammoniumdithiocarbamat mit Chloracetamid direkt α-Keto-μ-thioketothiazolidin oder Rhodanin, ohne daß es möglich ist, das intermediäre Thiocarbaminthioglykolsäureamid zu fassen. Die Reaktion dürfte also die folgende sein:

$$H_2N.CO.CH_2Cl + H_4N.S.CS.NH_2 = H_4NCl + H_3N + CO.CH_2.S.CS.NH.$$

Diese Reaktion schien uns einer näheren Untersuchung wohl wert. Besonders wollten wir dadurch entscheiden, welche von den beiden Amidogruppen bei dem Ringschluß abgespalten wird. Es hat sich dabei ergeben, daß es immer die an das Carbonyl in dem Essigsäurerest gebundene Amidogruppe ist, welche zusammen mit Wasserstoff aus der anderen Gruppe austritt. Dies wurde durch Untersuchung von den bei Reaktionen zwischen Chloracetamid oder Chloracetanilid und verschiedenen N-substituierten Dithiocarbamaten entstehenden Produkten bewiesen. Gewöhnlich bekamen wir dabei direkt ein Rhodanin, welches immer den Aminrest des Dithiocarbamates enthielt, oder es entstand zuerst ein Thiocarbaminthioglykolsäureamid, welches dann durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zu innerer Kondensation gezwungen werden konnte, wobei ebenfalls die in dem Chloracetamidderivate enthaltene Base abgespalten wurde. Dies war sogar mit dem Thiocarbaminthioglykolsäureanilid der Fall, denn hier wurde Anilin abgespalten und das einfachste Rhodanin erhalten, obgleich man wohl hätte erwarten dürfen, daß das Ammoniak weniger fest als das Anilin gebunden sein sollte. Die große Beständigkeit des Thiocarbaminrestes geht auch aus den Versuchen mit Methylphenyldithiocarbamat und Chloracetamid, bzw. Chloracetanilid, hervor, denn ungeachtet der großen Tendenz der Thiocarbaminthioglykolsäureverbindungen überhaupt in Rhodanine überzugehen, war es hier unmöglich, Methylanilin abzuspalten, sondern das Ammoniak oder das Anilin wurde beim Erhitzen mit wäßriger oder alkoholischer

[1]) R. Andreasch und seine Schüler. Wegen Literaturangaben siehe dies. Journ. [2] 81, 452 (1910).

[2]) Gazz. chim. ital. 23, 90 (1393).

Schwefelsäure gegen Hydroxyl, bzw. Alkoxyl, ausgetauscht, und es entstand die freie Methylphenylthiocarbaminthioglykolsäure oder ihr Ester.

Im Zusammenhang damit wurden auch einige Versuche gemacht, durch Abspaltung von Alkohol oder Mercaptan aus Verbindungen, wie Xanthogenacetamid[1]), Xanthogenacetanilid, Äthyltrithiocarbonglykolsäureamid[2]) und Äthyltrithiocarbonglykolsäureanilid zu Rhodaninen zu kommen; aber dies gelang nicht. Es wurden verschiedene Reagentien, wie Alkalien, Blei- und Quecksilbersalze, versucht, aber entweder wurden die Ausgangsmaterialien nicht verändert, oder sie wurden vollständig zersetzt.

Experimentelles.

Darstellung von Chloracetanilid.

Da es sehr unbequem war, größere Mengen Chloracetanilid nach den in der Literatur angegebenen Methoden darzustellen, wurde das folgende Verfahren versucht und als gut gefunden: 54 g Anilin wurden in 200 g Benzol gelöst und allmählich mit 37 g Chloracetylchlorid in kleinen Portionen und unter Kühlung mit kaltem Wasser versetzt. Die Reaktion verlief ziemlich heftig unter Wärmeentwicklung und Abscheidung von chlorwasserstoffsaurem Anilin und Chloracetanilid. Am folgenden Tag wurden diese abgesaugt; Ausbeute zusammen 84 g. Das chlorwasserstoffsaure Anilin wurde dann mit Wasser ausgewaschen, wonach 45 g Chloracetanilid zurückblieb. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in warmem Alkohol; kristallisiert aus beiden beim Erkalten als weiße, flache, fächerförmig gruppierte Nadeln. Schmelzp. 134°—135°. Zu unseren Versuchen wurde das direkt gewonnene Rohprodukt verwendet.

0,2513 g Substanz gaben 18,40 ccm N_2 bei 21° und 752 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,28	8,21 %.

---

[1]) Von Tröger u. Volkmer, dies. Journ. [2] **70**, 443 (1904), dargestellt.

[2]) Von B. Holmberg, dies. Journ. [2] **75**, 185 (1907), dargestellt.

Chloracetamid und Kaliumphenyldithiocarbamat.

10 g Kaliumhydroxyd, 13 g Schwefelkohlenstoff, 18 g Anilin und 100 g Wasser wurden während ein paar Stunden kräftig turbiniert, wobei der Schwefelkohlenstoff und das Anilin unter schwacher Wärmeentwicklung in Lösung gingen; es wurden 10 g von einer weißen, kristallinischen Substanz ausgeschieden, welche als s-Diphenylthioharnstoff identifiziert wurde. Dieser wurde abfiltriert und zum Filtrat eine kalte Lösung von 10 g Chloracetamid in 150 g Wasser gesetzt. Die Reaktion begann sogleich unter schwacher Wärmeentwicklung und Abscheidung von einer gelblichen, kristallinischen Substanz, welche am folgenden Tag abgesaugt wurde. Ausbeute 9 g. In kaltem Alkohol war der Stoff sehr schwer löslich, leichter in heißem; beim Erkalten kristallisierte er daraus als blaßgelbe Nadeln oder dünne, schmale Prismen. In heißem Eisessig löste er sich leicht und schied sich beim Erkalten als schwefelgelbe Blätter aus. Schmelzp. 194°—195° unter etwas Zersetzung. Hierdurch und durch die Analyse wurde er als N-Phenyl-α-keto-μ-thioketothiazolidin oder N-Phenylrhodanin identifiziert.

0,1790 g Substanz gaben 10,50 ccm N_2 bei 22° und 747 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,71	6,50 %.

Die Reaktion ist also nach der folgenden Gleichung vor sich gegangen:

$$H_2N.CO.CH_2Cl + KS.CS.NHC_6H_5 = KCl + H_2N + \overline{CO.CH_2.S.CS.N.C_6H_5}.$$

Chloracetanilid und Ammoniumdithiocarbamat.

Chloracetanilid und Ammoniumdithiocarbamat reagieren sehr leicht mit einander, aber die Endprodukte der Reaktion können unter wenig verschiedenen Bedingungen ganz andere, als erwartet, sein, indem Spaltprodukte, wie Trithiocarbondiglykolsäureamid oder Thiodiglykolsäureamid, aus dem primär entstandenen Dithiocarbaminglykolsäureanilid sich ebenfalls ausscheiden. Um nicht auf zu viele Einzelheiten einzugehen, beschreiben wir nur drei Versuche, welche dies am deutlichsten zeigen.

Versuch 1. 5 g Ammoniumdithiocarbamat, 8 g Chloracetanilid und 200 g Wasser werden während eines Tages turbiniert, wobei sich das Chloracetanilid in ein anderes weißes Pulver umwandelt. Ausbeute 9 g. Der so erhaltene Körper besteht aus dem gewünschten Dithiocarbaminglykolsäureanilid, welches sich ziemlich leicht in heißem Alkohol löst und beim Erkalten daraus in kleinen farblosen Tafeln oder flachen Prismen kristallisiert. Schmelzp. 152°—153°.

0,2438 g Substanz gaben 26,80 ccm N_2 bei 16° und 741 mm.
0,2328 g Substanz gaben 0,4796 g $BaSO_4$ (Klason).

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,41	12,43 %
S	28,34	28,29 „.

Wird das Dithiocarbaminglykolsäureanilid ein paar Stunden lang auf dem Wasserbad mit verdünnter Schwefelsäure (in großem Überschuß) erhitzt, so löst es sich allmählich. Beim Erkalten kristallisieren dann schwefelgelbe Blättchen von Rhodanin. Schmelzp. 166°—167°. Löslich in Sodalösung, aber daraus mit Essigsäure wieder fällbar.

0,1837 g Substanz gaben 16,20 ccm N_2 bei 18° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,54	10,37 %.

Die innere Kondensation ist also nach der folgenden Gleichung gegangen:

$$C_6H_5NH.CO.CH_2.S.CS.NH_2 = C_6H_5NH_2 + \overline{CO.CH_2.S.CS.NH}.$$

Versuch 2. 4,5 g Chloracetanilid, 4 g Ammoniumdithiocarbamat und 20 g Wasser wurden ein paar Stunden lang geschüttelt. Die Reaktion verlief unter schwacher Wärmeentwicklung und Abscheidung von einem gelben Pulver statt des Chloracetanilids. Ausbeute ca. 3 g. Das Pulver löste sich nur in viel heißem Eisessig vollständig. Beim Erkalten kristallisierten kleine gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 217° bis 219° unter Mißfärbung und etwas Zersetzung. Gemäß den Analysen besteht diese Substanz aus Trithiocarbondiglykolsäureanilid.

0,2122 g Substanz gaben 0,4190 g CO_2 und 0,0840 g H_2O.
0,1910 g Substanz gaben 0,3550 g $BaSO_4$.
0,0963 g Substanz gaben 6,70 ccm N_2 bei 22° und 742 mm.
0,1926 g Substanz gaben 12,60 ccm N_2 bei 19° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	54,20	53,85	— %
H	4,28	4,43	— „
S	25,56	25,52	— „
N	7,46	7,65	7,44 „.

Die Mutterlauge wurde nach der Kristallisation des Trithiocarbondiglykolsäureamids mit Wasser versetzt, wobei eine weiße Substanz ausgefällt wurde. Diese löste sich leicht in heißem Alkohol und kristallisierte beim Erkalten in haarfeinen, weißen Nadeln, welche durch Schmelzpunkt (168°) und Analysen als Thiodiglykolsäureanilid identifiziert wurden.

0,2497 g Substanz gaben 19,90 ccm N_2 bei 18° und 753 mm.
0,1904 g Substanz gaben 0,1440 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,35	9,07 %
S	10,68	10,38 „.

Nach anderen Spaltprodukten des Dithiocarbaminglykolsäureanilids, wie Schwefelkohlenstoff und Thioharnstoff, wurde nicht gesucht.

Versuche, aus Kaliumtrithiocarbonat und Chloracetanilid, in Wasser aufgeschlämmt oder in Alkohol gelöst, das Trithiocarbondiglykolsäureanilid darzustellen, gelangen nicht. Als einziges schwerlösliches Produkt entstand immer nur das Thiodiglykolsäureanilid.

Versuch 3. 8,5 g Chloracetanilid wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und mit 7 g in etwas Wasser gelöstem Ammoniumdithiocarbamat versetzt. Die Reaktion verlief sehr langsam und nur Thiodiglykolsäureanilid schied sich aus.

o-Tolyldithiocarbamat und Chloracetamid.

Äquivalente Mengen o-Toluidin, Kaliumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser turbiniert. Das Toluidin und der Schwefelkohlenstoff lösten sich dabei ziemlich leicht, aber statt ihrer schieden sich große Mengen von einem weißen Pulver aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol wurde dieses in weißen Nadeln erhalten, welche durch Schmelzpunkt (156°—157°) und Analyse als s-Di-o-tolylthioharnstoff identifiziert wurden.

0,2019 g Substanz gaben 20,10 ccm N_2 bei 23° und 749 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,96	11,00 %.

Das Filtrat nach dem Thioharnstoff wurde mit einer Lösung von Chloracetamid in seinem 15 fachen Gewicht Wasser versetzt, wobei allmählich ein gelblich-weißes Pulver ausgeschieden wurde. Dieses löste sich leicht in heißem Alkohol, und beim Erkalten kristallisierten weiße Nadeln von Ditolylthioharnstoff aus, welche mit kleinen gelben Prismen gemischt waren. Die Prismen wurden herausgelesen, aus Alkohol umkristallisiert und dann durch den Schmelzpunkt 110° als N-o-Tolylrhodanin identifiziert.

Über Methylphenyldithiocarbaminglykolsäure, $HOCOCH_2.S.CS.N(CH_3)C_6H_5$.

Wie der eine von uns[1]) gezeigt hat, reagiert die Trithiocarbondiglykolsäure mit nicht zu starken Stickstoffbasen unter Bildung von Rhodaninen, d. h. Anhydriden von Dithiocarbaminglykolsäuren. Man konnte also erwarten, daß dieselbe Säure mit Methylanilin Methylphenyldithiocarbaminglykolsäure geben sollte, und dies war auch der Fall, wenn die Methode auch nicht, wegen gleichzeitiger Bildung von anderen schmierigen Zersetzungsprodukten, die beste ist. — 22,6 g Trithiocarbondiglykolsäure und 13 g (etwas mehr als 1 Mol.) Methylanilin wurden in 200 g heißem Wasser gelöst und 6 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die rotgelbe Lösung begann sich bald zu emulgieren, und unter gleichzeitiger, schwacher Gasentwicklung wurde ein graugelbes Öl abgeschieden, welches beim Erkalten zu einer halbfesten Masse erstarrte. Die jetzt nur schwach gelbliche Wasserlösung wurde abgegossen und das Reaktionsprodukt mit verdünnter Kalilauge behandelt, wobei es sich fast vollständig löste. Einige schmierige, nicht gelöste Reste wurden mit Äther aufgenommen, wonach mit Essigsäure 6 g Methylphenyldithiocarbaminglykolsäure als gelblich weißes, kristallinisches Pulver gefällt wurden. Aus der Mutterlauge wurden dann mit Schwefelsäure 5 g unzersetzte Trithiocarbondiglykolsäure zurückgewonnen. Versucht man, die Ausbeute an Methylphenyldithiocarbaminglykolsäure dadurch zu verbessern, daß man mehr Methylanilin nimmt oder die Trithiocarbondiglykolsäure zuerst zur Hälfte mit Soda

[1]) B. Holmberg, dies. Journ. [2] 81, 451 (1910).

neutralisiert, so bilden sich andere Zersetzungsprodukte in größerer Menge. — Die durch Fällen mit Essigsäure erhaltene Methylphenyldithiocarbaminglykolsäure ist sowohl in kaltem, als in heißem Wasser sehr schwer löslich; ziemlich leicht löst sie sich in heißem Alkohol und kristallisiert dann beim Erkalten als kleine farblose, dünne Prismen oder schmale Blätter, die bei 197° – 198° unter Mißfärbung und etwas Zersetzung schmelzen. Da sie von Essigsäure aus ihren Salzen freigemacht wird, muß sie eine nur sehr schwache Säure sein; sie läßt sich jedoch mit Baryt und Phenolphtalein gut titrieren.

0,2616 g Substanz gaben 0,4768 g CO_2 und 0,1066 g H_2O.
0,2014 g Substanz gaben 0,3879 g $BaSO_4$.
0,2658 g Substanz gaben 13,80 ccm N_2 bei 18° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
C	49,74	49,71 %
H	4,59	4,56 „
S	26,58	26,45 „
N	5,82	5,89 „.

0,2623 g Säure verbrauchten zum Neutralisieren 12,37 ccm 0,0890 n-Baryt.

Äquiv.-Gew. berechnet: 241,2 — gefunden: 238,3.

Viel besser, als nach der eben beschriebenen Methode erhält man die Methylphenyldithiocarbaminglykolsäure durch Umsatz von Chloracetat mit Methylphenyldithiocarbamat. 11 g Methylanilin, 6 g Kaliumhydroxyd, 7,6 g Schwefelkohlenstoff und 200 g Wasser wurden ein paar Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur turbiniert, wobei eine völlig klare, gelbe Lösung von methylphenyldithiocarbaminsaurem Kali erhalten wurde. Zu dieser wurde eine Lösung von 10 g Chloressigsäure und äquivalenter Menge Soda in etwas Wasser zugesetzt. Die Reaktion verlief ohne beträchtlichere Wärmeentwicklung. Am folgenden Tage wurde mit Essigsäure sauer gemacht, wobei 19 g Methylphenyldithiocarbaminglykolsäure als blendend weißes, kristallinisches Pulver ausgefällt wurden. Die Säure wurde aus Alkohol umkristallisiert und dann mit dem aus Trithiocarbondiglykolsäure und Methylanilin gewonnenen Präparat völlig identisch gefunden.

0,2124 g Substanz gaben 11,00 ccm N_2 bei 19° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	5,82	5,85 %.

0,2616 g Säure verbrauchten zum Neutralisieren 12,20 ccm 0,0890 n-Baryt.

Äquiv.-Gew. berechnet: 241,2 — gefunden: 241,0.

Ein inneres Anhydrid gibt diese Säure natürlich nicht. Wird sie in Alkohol gelöst und dann mit etwas konzentrierter Schwefelsäure versetzt und gelinde erhitzt, so wird sie leicht esterifiziert. Der so erhaltene Äthylester löst sich leicht in heißem Alkohol und kristallisiert beim Erkalten als farblose, lange, schmale Prismen vom Schmelzp. 77°.

Das Amid der Methylphenyldithiocarbaminglykolsäure wurde durch Umsatz von 5 g Chloracetamid in 100 g Wasser mit äquivalenter Menge Kaliummethylphenyldithiocarbamat erhalten. Die Reaktion begann sogleich, und allmählich erstarrte das Gemisch zu einem dicken Brei von kleinen weißen Prismen. Ausbeute 11,5 g. Das Amid ist sehr schwer auch in heißem Wasser löslich; in heißem Alkohol löst es sich leicht und kristallisiert beim Erkalten in farblosen, dünnen, schräg abgeschnittenen Prismen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 141° bis 141,5°.

0,2062 g Substanz gaben 0,4019 g $BaSO_4$.

0,2001 g Substanz gaben 21,00 ccm N_2 bei 26° und 763 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
S	26,69	26,76 %
N	11,69	11,63 „.

Wird das Amid in verdünnte Schwefelsäure (1:4) aufgeschlämmt und mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, so wird es in ein weißes, kristallinisches Pulver umgewandelt, welches als die freie Methylphenyldithiocarbaminglykolsäure identifiziert wurde. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung wird ebenfalls die Amidgruppe als Ammoniak abgespalten und der Äthylester wird gebildet. Aus 2 g Amid in 5 g Schwefelsäure und 25 g Alkohol wurden nach 4stündigem Erhitzen bis zum Sieden 2 g Ester, teils direkt beim Erkalten auskristallisiert, teils mit Wasser gefällt, erhalten. Nach Umkristallisieren aus Alkohol wurde er mit dem aus der freien Säure, Schwefelsäure und Alkohol erhaltenen völlig identisch gefunden.

0,2219 g Substanz gaben 0,3860 g $BaSO_4$.

0,2940 g Substanz gaben 13,80 ccm N_2 bei 20° und 752 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
S	23,82	23,88 %
N	5,22	5,29 „.

Das Anilid wurde ähnlich wie das Amid dargestellt. 10 g Chloracetanilid wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und $^1/_{20}$-Mol. Kaliummethylphenyldithiocarbamat in 50 g Wasser zugesetzt. Nach einigen Minuten begannen sich kleine weiße Prismen auszuscheiden. Ausbeute nach 8 Stunden 12 g. Aus der Mutterlauge wurden mit Wasser noch 3 g gefällt; Ausbeute also zusammen 15 g. Das Anilid ist fast unlöslich auch in heißem Wasser; leicht löst es sich in heißem Alkohol und kristallisiert beim Erkalten in farblosen, schmalen, fast nadelförmigen Prismen vom Schmelzp. 139°—139,5°.

0,2174 g Substanz gaben 0,3185 g $BaSO_4$.
0,1990 g Substanz gaben 15,70 ccm N_2 bei 23° und 764 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
S	20,27	20,12 %
N	8,88	8,90 „.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wurde das Anilid nach mehrtägigem Erhitzen unverändert zurückgewonnen. Mit Schwefelsäure und Alkohol in der Siedehitze behandelt, spaltete es Anilin ab und der Äthylester wurde erhalten.

Xanthogenacetanilid.

10 g Chloracetanilid wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und mit 10 g in etwas Wasser gelöstem Kaliumxanthogenat versetzt. Allmählich schieden sich weiße Nadeln von Xanthogenacetanilid aus, welche mit etwas Chlorkalium gemischt waren. Am folgenden Tag wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Ausbeute an Xanthogenacetanilid 8 g. Die alkoholische Mutterlauge wurde mit Wasser versetzt, wobei noch 7 g ausgefällt wurden. Ausbeute zusammen also 15 g. Das Xanthogenacetanilid löst sich leicht in heißem Alkohol und kristallisiert beim Erkalten in farblosen Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 91,5°—92°.

0,2108 g Substanz gaben 10,30 ccm N_2 bei 18° und 748 mm.
0,1908 g Substanz gaben 0,3516 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	5,50	5,53 %
S	25,13	25,30 „.

Wie schon gesagt, war es uns nicht möglich, unter Abspaltung von Alkohol aus diesem Anilid Phenylrhodanin zu erhalten.

Äthyltrithiocarbonglykolsäureanilid.

10 g Äthylmercaptan, 10 g Kaliumhydroxyd, 12 g Schwefelkohlenstoff und 50 g Wasser wurden geschüttelt, bis der Schwefelkohlenstoff gelöst war. $^1/_3$ dieser Lösung von Kaliumäthyltrithiocarbonat wurde zu einer Lösung von 9 g Chloracetanilid in ca. 200 ccm Alkohol gesetzt. Die Reaktion ging langsam vor sich unter Abscheidung von Chlorkalium und goldgelben Nadeln von dem gewünschten Anilid. Nach zwei Tagen wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Ausbeute an Anilid 6 g. Aus der Mutterlauge wurden mit Wasser noch 5 g gefällt; Ausbeute zusammen also 11 g. Das Äthyltrithiocarbonglykolsäureanilid löst sich leicht in heißem Alkohol und kristallisiert beim Erkalten in gelben glänzenden Nadeln oder schmalen Prismen vom Schmelzpunkt 98°.

0,2700 g Substanz gaben 0,6930 g $BaSO_4$.
0,1970 g Substanz gaben 9,80 ccm N_2 bei 18° und 730 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
S	35,45	35,24 %
N	5,18	5,49 „.

Versuche, aus diesem Anilid Phenylrhodanin darzustellen, gelangen auch nicht.

Lund, Medizinisch-Chemisches Institut der Universität, September 1910.

Über die Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure;

von

Leo F. Iljin.

Eine Mitteilung, welche vor kurzem P. Biginelli[1]) über die Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure veröffentlichte, veranlaßt mich, über einige Resultate meiner Untersuchungen über den gleichen Gegenstand, worüber bereits eine kurze vorläufige Mitteilung im Jahre 1906 erschien[2]), zu berichten. Schon damals gelangte ich in Übereinstimmung mit den von P. Freda[3]) und A. Vournasos[4]) ermittelten Resultaten zu dem Schlusse, daß aus den Produkten, welche sich bei der Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure bilden, keine Verbindungen von der Zusammensetzung und den Eigenschaften einer Digallussäure, welche seiner Zeit von H. Schiff[5]) beschrieben wurde, isoliert werden können. Ferner wies ich darauf hin, daß die eigentümlichen, das Tannin charakterisierenden Eigenschaften nur dem bei der Reaktion entstehenden, eine bedeutende Quantität Arsen enthaltenden, amorphen Produkt eigen sind; daß ferner letzteres durch geeignetes Fraktionieren in zwei Anteile von verschiedenen Eigenschaften zerlegt werden kann. Gleichzeitig wurden von mir einige Eigenschaften dieser Fraktionen beschrieben und der Wunsch ausgesprochen, mir diesen Gegenstand zwecks ausführlicher Bearbeitung zu überlassen.

Bevor ich zur Beschreibung meiner Untersuchungsresultate schreite, glaube ich auf die Abhandlung von P. Walden[6]) hinweisen zu müssen, da diese meines Wissens außer den Arbeiten von H. Schiff die einzige ist, die sich auf ein gründ-

[1]) Gazz. chim. 39, 2, 268.
[2]) Journ. Russ. phys. chem. Ges. 38, 921; vgl. Chem. Ztg. 30, 826.
[3]) Gazz. chim. 9, 327.
[4]) A. Vournasos, Le tannin de la noix de galle, Paris, 1903, S. 53.
[5]) Gazz. chim. 8, 87; 9, 1; 10, 6; Ann. Chem. 170, 60.
[6]) Ber. 31, 3167.

liches, vielseitiges experimentelles Untersuchungsmaterial über die Digallussäure stützt. Leider aber findet sich in dieser Arbeit keine Angabe über die Löslichkeit der vom Autor erhaltenen Verbindung in Wasser; als Beweismaterial, daß der erhaltene Körper wirklich eine Digallussäure vorstellt, werden die Werte, welche die Verbrennung und die Bestimmung der Molekulargröße ergeben haben, mitgeteilt. Walden erhielt reine Digallussäure nach der Methode von H. Schiff durch Einwirkung von Arsensäure auf eine alkoholische Gallussäurelösung. Aus dem Produkt wurde das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt, wobei schließlich ein Körper erhalten wurde, der noch minimale Arsenmengen enthielt („ganz minimale Spuren von Arsen"). Zur weiteren Reinigung wurde der erhaltene Körper in Essigäther gelöst und mit Benzol fraktioniert gefällt. Hier wird vom Autor weder die Quantität der erhaltenen Fraktionen, noch ihre Zusammensetzung angegeben; ferner findet sich keine Angabe darüber, ob die gleiche Fraktion zur Elementaranalyse und zur Molekulargewichtsbestimmung verwandt wurde, und schließlich findet sich kein Hinweis, daß das vom Autor erhaltene Produkt in wäßriger Lösung auf sein Verhalten zu Leim, Eiweiß nnd Pflanzenbasen untersucht worden ist. Demzufolge kann, auf Grund der von mir aufgeworfenen Fragen, die sich aus der zitierten Abhandlung ergeben, wie mir scheint, nicht der Schluß gezogen werden, daß das als Digallussäure angesehene Produkt einen einheitlichen Körper vorstellt. Weiter aber kann, auf Grund des in der Literatur niedergelegten Beobachtungsmaterials, die Voraussetzung ausgesprochen werden, daß die Flüssigkeit, welche durch längeres Erhitzen einer Lösung von Gallussäure in Äthylalkohol mit Arsensäure resultiert und aus welcher das Arsen entfernt worden ist, der Hauptmenge nach Gallussäure neben kleineren Quantitäten Gallussäureäthylester enthält. Dieses war auch der Grund, der mich veranlaßte, die Gewinnung der Digallussäure unter den von P. Walden in seiner Abhandlung mitgeteilten Bedingungen zu wiederholen.

Zu diesem Zwecke wurden 100 g Gallussäure, 10 g Arsensäure und 750 ccm 95prozent. Alkohol 4 Stunden lang auf dem Wasserbade im Sieden erhalten, wobei fast die Hälfte des Lösungsmittels verdampfte. Zur weiteren Orientierung wurde

eine kleine Menge der erhaltenen dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit in der Kälte mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, wobei sich zeigte, daß unter diesen Verhältnissen die Abscheidung des Arsensulfids sehr schwierig erfolgte. Etwas rascher gelangt man zum Ziel, wenn die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wird. Nach mehrmaligem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Schwefelarsens und darauf folgendem Behandeln mit Schwefelwasserstoff wurde schließlich eine Flüssigkeit erhalten, die nur Spuren Arsen enthielt. Nach Entfernen des Alkohols hinterblieb eine grau-weißlich gefärbte Masse, die leicht zu Pulver zerfiel und von welchem 0,1 g nach dem Behandeln mit Salpetersäure, Schmelzen des Verdampfungsrückstandes mit Soda und Salpeter und weiterer Bearbeitung wie üblich, in der Reduktionsröhre des Marshschen Apparates einen äußerst unbedeutenden Arsenspiegel gab. Das Produkt war leicht löslich in Alkohol, Essigäther und kochendem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. Seine wäßrige Lösung wurde weder durch Leim, noch Eiweiß gefällt. Auf diese Weise wurde, unter den beschriebenen Bedingungen, wie bereits P. Freda und A. Vournasos beobachteten, keine Digallussäure von den Eigenschaften, die dieser H. Schiff zuerteilt hat, erhalten.

Zur näheren Kenntnis des erhaltenen Produktes wurden 10 g desselben in 300 ccm wasserfreien Essigäther gelöst und zu dieser Lösung 300 ccm Petroläther (Siedepunkt bis 43°) hinzugegeben. Der sich ausscheidende flockige Niederschlag wurde abfiltriert; das Filtrat, aufs neue mit 600 ccm Petroläther versetzt, schied einen voluminösen flockigen Niederschlag aus, der nach dem Sammeln auf einem Filter und Auswaschen mit Petroläther im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug ca. 4 g. Das Petroläther enthaltende Filtrat lieferte nach Hinzugabe von 300 ccm Petroläther anfangs keinen Niederschlag, jedoch nach Hinzufügen von 1 Liter Petroläther war die Flüssigkeit von einem äußerst voluminösen, undeutlich kristallinischen, vollkommen weiß gefärbten Niederschlag erfüllt. Letzterer wurde ebenfalls auf einem Filter gesammelt, mit Petroläther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute ebenfalls ca. 4 g.

Auf die eben beschriebene Weise wurden drei Portionen

des Produktes bearbeitet, wobei im ganzen 17 g erster Fällung und ca. 20 g zweiter Fällung erhalten wurden. Die ganze Menge der ersten Fraktion wurde nochmals der fraktionierten Fällung auf die oben beschriebene Weise unterworfen, wobei 14,5 g der ersten Fraktion und nur 0,3 g der zweiten Fraktion erhalten wurden.

Die erste Fällung, welche 14,5 g betrug, wurde alsdann in 100 ccm Essigäther gelöst und mit 100 ccm Petroläther vermischt; die ausgeschiedenen Flocken wurden gesammelt, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2 g. Das Filtrat lieferte nach dem Hinzufügen von 1 Liter Petroläther 8,5 g Substanz. Beide Fällungen gaben weder mit Leim- noch mit Albuminlösungen Fällungen, lieferten aber die Reaktionen der Gallussäure.

Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz:

I. Fraktion: 0,1447 g Substanz gaben 0,271 g CO_2 und 0,0501 g H_2O.
II. Fraktion: 0,1794 g Substanz gaben 0,3324 g CO_2 und 0,0613 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_6O_5$:	Gefunden: I.	II.
C = 49,39	50,39	50,53 %
H = 3,55	3,84	3,79 „ .

Hinsichtlich dessen, daß von P. Walden die Fraktionierung der Substanz aus Essigätherlösung durch Benzol ausgeführt wurde, hielt ich es für notwendig, das Verhalten dieses Fällungsmittels zu nicht reiner Gallussäure, unter Bedingungen, wie sie beschrieben waren, zu prüfen. Es erwies sich, daß Benzol im allgemeinen zu Gallussäure ein gleiches Verhalten zeigt, wie Petroläther zu einer Mischung dieser mit Gallussäureäthylester, nämlich, daß sich in den ersten Fraktionen der größte Teil der Gallussäure ausscheidet; nur findet die Abscheidung langsamer statt.

Zu diesem Zwecke wurden 3 g Substanz in 180 ccm wasserfreiem Essigäther gelöst und zu dieser Lösung 280 ccm Benzol hinzugegeben; die ausgeschiedenen Flocken wurden abfiltriert und zum Filtrate wiederum 100 ccm Benzol hinzugegeben. Der gesammelte und durch Waschen mit Benzol gereinigte Niederschlag wog nach dem Trocknen im Vakuum 1,75 g. Die gesamte, durch Fällung erhaltene Menge wurde abermals in 100 ccm Essigäther gelöst und mit dem doppelten

Volumen Benzol versetzt, wobei nach dem Trocknen 0,87 g Niederschlag erhalten wurde. Das benzolhaltige Filtrat gab, mit einem halben Volumen Benzol versetzt, 0,33 g Substanz. Der Niederschlag der ersten wie zweiten Fraktion bestand, mikroskopisch untersucht, aus gut ausgebildeten Prismen.

Bei der Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz wurden folgende Werte erhalten.

I. Fraktion: 0,2042 g Subst. gaben 0,3741 g CO_2 u. 0,0693 g H_2O.
II. Fraktion: 0,1846 g Subst. gaben 0,3371 g CO_2 und 0,06 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_6O_5$:	Gefunden: I.	II.
C = 49,39	50,45	49,80 %
H = 3,55	3,77	3,61 „.

Behufs Studiums der Eigenschaften des aus der Essigätherlösung des Reaktionsproduktes durch Zusatz von großen Mengen Petroläther gefällten, als zweite Fraktion bezeichneten Körpers, wurde der erhaltene Niederschlag nochmals einer Fraktionierung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden 4 g der Substanz in 120 ccm Essigäther gelöst und diese Lösung mit 480 ccm Petroläther versetzt; die Ausbeute der in Flocken gefällten Substanz betrug nach dem Trocknen im Vakuum 0,2 g. Das Filtrat lieferte nach weiterem Zusatz von 640 ccm Petroläther einen flockigen Niederschlag, der im Vakuum getrocknet, 3 g wog. Diese Fraktion besaß einen Schmelzpunkt von 151° und stimmte in ihren Eigenschaften mit dem Gallussäureäthylester überein; bei der Analyse derselben wurden folgende Zahlen erhalten.

0,2127 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,4363 g CO_2 und 0,1024 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_5$:	Gefunden:
C = 54,52	55,94 %
H = 5,08	5,34 „.

Im folgenden wurde der Versuch unternommen, den Grund der für diese Fraktion gefundenen Kohlenstoffwerte, die höher sind, als sie die Theorie für Gallussäureäthylester verlangt, zu erklären, doch wurde kein befriedigendes Resultat erlangt. Anfangs wurde, um möglicherweise vorhandene kleine Beimengungen Gallussäure zu entfernen, der ganze Rückstand dieser Fraktion nach dem Lösen in heißem Wasser mit einem Überschuß von frisch gefälltem Baryumcarbonat behandelt.

Die Mischung wurde nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade bis zur Trockne im Soxhletschen Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Der Verlust betrug hier ca. 10 %. Die erhaltene schneeweiß gefärbte kristallinische Masse wurde zwecks weiterer Reinigung einer Fraktionierung, aus einer Essigätherlösung durch Benzol, unter folgenden Bedingungen unterworfen. Hierzu wurden 4 g Substanz in 40 ccm Essigäther gelöst und die Lösung mit 200 ccm Benzol versetzt; hierbei trübte sich die Flüssigkeit sofort und der sich zu Boden setzende Niederschlag bestand aus feinen, aus nadelförmigen Kristallen gebildete Drusen, welche durch Filtration entfernt wurden. Zum Filtrate wurden wiederum 200 ccm Benzol hinzugegeben, wobei ein reichlicher Niederschlag entstand, der ebenfalls aus feinen prismatischen Kristallen gebildet war und nach dem Waschen mit Benzol und Trocknen im Vakuum 2,35 g betrug. Die Kristalle, welche die Eigenschaften des Gallussäureäthylesters besaßen, gaben, bei 100° getrocknet, folgende Werte.

0,1952 g Substanz gaben 0,3968 g CO_2 und 0,0884 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_5$:	Gefunden:
C = 54,52	55,57 %
H = 5,08	5,03 „.

Das von den Kristallen befreite Filtrat lieferte mit 200 ccm Petroläther versetzt, noch 1 g Fällung, die die Eigenschaften des Gallussäureäthylesters besaß.

0,1902 g Substanz gaben 0,3867 g CO_2 und 0,0891 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_5$:	Gefunden:
C = 54,52	55,44 %
H = 5,08	5,20 „.

Auf diese Weise gelang es mir, nach der Methode von H. Schiff, die ebenfalls von P. Walden befolgt wurde, unter den Produkten nur Gallussäure und nicht völlig reinen Gallussäureäthylester zu isolieren.

Indem ich in diesem Resultate eine Bestätigung der Ansichten von P. Freda und A. Vournasos erblickte, versuchte ich die Darstellung und Isolierung der komplizierten Verbindung von Gallussäure mit Arsensäure, deren Bildung von den beiden genannten Autoren vorausgesetzt wird.

Die von mir erhaltenen Resultate sind nicht völlig mit den von P. Biginelli gewonnenen in Einklang zu bringen.

100 g durch Umkristallisieren gereinigter Gallussäure wurden auf die oben erwähnte Weise mit Arsensäure behandelt. Die erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und die rückständige, hellbraun gefärbte Masse, welche eine undeutliche kristallinische Beschaffenheit hatte, in 1 Liter Wasser gelöst. Nach dem Hinzufügen von 120 g feingepulverten Kochsalzes schieden sich aus der Lösung leicht zusammenbackende Flocken aus, die im Mörser mit einer gesättigten Chlornatriumlösung so lange durchknetet wurden, bis dieselben sich zu einem Pulver zerreiben ließen, das alsdann auf ein Filter gebracht, mit einer gesättigten Kochsalzlösung nachgewaschen wurde. Der Niederschlag wurde nach Möglichkeit von der Kochsalzlösung auf Tonplatten abgepreßt und noch feucht mit einer Mischung von 250 ccm Wasser und 250 ccm Äther übergossen. Nach dem kräftigen Schütteln dieser Mischung schied diese sich in drei Schichten ab, nämlich einer gelb gefärbten oberen Schicht, einer mittleren wäßrigen und einer unteren braun gefärbten Schicht, die von dicker Konsistenz war und eine bedeutende Menge organisch gebundenen Arsens besaß. Die untere Schicht wurde abgetrennt, in 100 ccm Essigäther gelöst und die erhaltene Lösung nach dem Absetzen des Wassers im Vakuum abgedampft. Es resultierte ein voluminöses gelbbraun gefärbtes Pulver, das in Wasser leicht löslich war, bedeutende Mengen Arsen enthielt und mit Leim- und Eiweißlösungen Fällungen gab. Ausbeute 32—35 g.

Die Kochsalz enthaltende wäßrige Flüssigkeit, welche nach dem Abscheiden der flockig gefällten Arsenverbindungen hinterblieb, schied beim Stehen eine bedeutende Menge gut ausgebildeter gelb gefärbter Kristalle aus, welche nach mehrmaligem Kristallisieren aus heißem Wasser farblos hinterblieben und an der Luft schnell verwitterten.

Bei 100° getrocknet, schmolzen die Kristalle bei 151° und gaben die Reaktion des Gallussäureäthylesters. Die Analyse dieses Körpers, der die Eigenschaften der genannten Verbindung besaß, lehrte jedoch, daß derselbe nicht rein war.

0,2627 g Substanz gaben 0,5518 g CO_2 und 0,1314 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_5$:	Gefunden:
C = 54,52	57,28 %
H = 5,08	5,55 „ .

Das weitere Studium des arsenhaltigen Produktes zeigte, daß dasselbe aus einer mit Äther gesättigten wäßrigen Lösung durch Zusatz wechselnder Mengen Kochsalz in zwei in Wasser lösliche Fraktionen zerlegt werden kann, wobei eine derselben in vorwaltender Menge keine Fällungen mit Leimlösung liefert, während die andere mit diesem Reagens einen reichlichen Niederschlag hervorruft.

Im folgenden wurde nachstehende Arbeitsweise befolgt: 10 g des Rohproduktes wurden in 200 ccm Wasser gelöst, zur Lösung 3 g sehr fein gepulverten Kochsalzes und 30 ccm Äthyläther zugegeben und die Mischung kräftig geschüttelt. Beim Stehen im Scheidetrichter schied sich eine dickflüssige untere Schicht ab, die braun gefärbt war und nach dem Trennen der Äther-Wasserlösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde. Zur Flüssigkeit wurden abermals 50 g Kochsalz und eine kleine Menge Äther hinzugegeben und die Mischung aufs neue kräftig geschüttelt. Es schieden sich hierbei zusammenbackende hellbraun gefärbte Flocken aus, die den Wänden des Gefäßes anhafteten, so daß die Flüssigkeit leicht abgegossen werden konnte. Der flockige Niederschlag wurde in 30 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 20 ccm Essigäther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum resultierte eine voluminöse schwach braun gefärbte Masse, die dem Äußeren nach dem Tannin glich und sich in Wasser leicht löste. Die Ausbeute der ersten Fraktion war ca. 7 g, die der zweiten ca. 2,5 g.

Die einzelnen Fraktionen wurden gesondert der eben beschriebenen fraktionierten Fällung unterworfen und dieselbe so lange wiederholt, bis die erste Fällung eine Substanz gab, welche mit Leimlösung eine kaum bemerkbare Opalescenz erkennen ließ. Dazu war eine 6malige Fraktionierung erforderlich.

Die Quantität der zweiten Fraktion schrumpfte mehr und mehr ein, bis diese bei der 7.—8. Fällung fast nicht mehr erhalten wurde. Die Ausbeute des ersten Produktes betrug

$^1/_4$—$^1/_5$ des Ausgangsmaterials. Nach dem Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur stellte es eine graubraun gefärbte, in Wasser leicht lösliche Masse vor.

Zur weiteren Reinigung des Produktes wurde 1 g desselben in 1,5 ccm 95prozent. Alkohols gelöst, 15 ccm wasserfreien Äthers hinzugegeben und die ausgeschiedenen schmutzig violett gefärbten Flocken durch Filtration getrennt. Zum Filtrate wurden abermals 40 ccm Äther hinzugegeben, der ausgeschiedene flockige Niederschlag abfiltriert und nach dem Waschen nacheinander mit Äthyläther und Petroläther im Vakuum getrocknet.

Ein weiterer Ätherzusatz zum Filtrate rief keine Veränderung der Flüssigkeit hervor, während dagegen eine Zugabe von 50 ccm Petroläther einen vollkommen weiß gefärbten flockigen Niederschlag erzeugte, der gesammelt und im Vakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute im ersten Falle betrug 0,5 g, im zweiten Falle 0,18 g. Durch weiteren Petrolätherzusatz trat keine Fällung ein.

I. Fraktion: 0,2576 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,4481 g CO_2 und 0,0844 g H_2O.
0,1710 g gaben 0,0367 g $Mg_2As_2O_7$.

II. Fraktion: 0,1686 g gaben 0,2899 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.

Berechnet für $(C_9H_9O_5)_3AsO$:	Gefunden: I.	II.
C = 47,49	47,05	45,48 %
H = 3,98	3,21	3,45 „
As = 10,99	10,35	— „ .

Bei der Analyse desselben Produktes, welches einer dreimaligen Fällung durch Äther unter den beschriebenen Bedingungen unterworfen war, wurden folgende Werte erhalten.

0,2637 g gaben 0,4584 g CO_2 und 0,0844 g HO_2.
Gefunden: C = 47,41; H = 3,55 %.

Die erhaltene Substanz war sehr hygroskopisch, in Wasser löslich; die wäßrige Lösung wurde durch eine Leimlösung nicht getrübt; durch Eisenchloridlösung trat eine schmutzigblaue Trübung auf und nach längerem Stehen schied sich ein ebensolcher Niederschlag ab.

Um sich von der Einheitlichkeit des isolierten Produktes zu überzeugen, wurde es verschiedenen Reinigungsmethoden unterworfen. Eine derselben führte zur Gewinnung einer

kristallinischen Substanz. Zu diesem Zwecke wurden 8 g des ursprünglichen Rohproduktes in 12 ccm 95 prozent. Alkohols gelöst, die Lösung allmählich mit 90 ccm wasserfreiem Äther versetzt und unter anhaltendem Schütteln noch 700 ccm Äther zugegeben. Der in reichlicher Menge ausgeschiedene flockige Niederschlag wurde abfiltriert, während das fast vollkommen farblose Filtrat nach fast stundenlangem Stehen sich trübte und nach 24 stündigem Stehen voluminöse Flocken absetzte, die beim Betrachten unter dem Mikroskop aus Konglomeraten sehr feiner nadelförmiger Kristalle bestanden. Die Kristalle wurden gesammelt, schnell mit Äther und Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute ca. 2 g.

Zur weiteren Reinigung wurde die erhaltene Substanz noch zweimal aus Ätherlösung gefällt; je 1 g der Substanz wurde in 10 ccm Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 200 ccm Äther hinzugefügt; die abgeschiedenen Flocken wurden abfiltriert und zur Lösung weitere 500 ccm Äther zugegeben. Die Flüssigkeit, welche sich trübte, schied einen reichlichen flockigen Niederschlag aus, der nach zweimal 24 stündigem Stehen gesammelt, ausgewaschen und, wie beschrieben, getrocknet wurde. Derselbe bestand ebenfalls wie der früher erhaltene Körper aus dünnen, langen, prismatischen Kristallen.

Aus 5 g wurden 3 g Substanz erhalten; bei einer zweiten Fällung wurden aus 3 g 1,6 g der Verbindung erzielt.

0,1765 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,3048 g CO_2 und 0,0577 g H_2O. 0,4415 g gaben 0,1002 g $Mg_2As_2O_7$.

Berechnet für $(C_9H_9O_5)_3AsO$:	Gefunden:
C = 47,49	47,09 %
H = 3,98	3,63 „
As = 10,99	10,98 „.

Bestimmung der Molekulargröße nach der Siedepunktsmethode, welche im Landsbergschen Apparate aufgeführt wurde:

I. 0,37 g der bei 100° getrockneten Substanz, welche in 13,29 g Aceton gelöst worden waren, gaben eine Erhöhung von 0,085°.

II. 0,77 g der bei 100° getrockneten Substanz wurden in 14,59 g Aceton gelöst und gaben eine Erhöhung von 0,145°.

Berechnet für $(C_9H_9O_5)_3AsO$:	Gefunden: I.	II.
M = 682,2	737	622.

Zur weiteren Charakteristik der analysierten Substanz wurde aus der rückständigen Lösung das Aceton durch Abdampfen entfernt, der Rückstand in 50 ccm Wasser gelöst, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und Schwefelwasserstoffgas unter Erwärmen der Mischung eingeleitet. Als keine Abscheidung von Schwefelarsen mehr erfolgte, wurde der Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure verdrängt und Filtrat wie Waschwässer auf dem Wasserbade eingeengt. Der Rückstand wurde mit Äther geschüttelt, wobei letzteres Lösungsmittel ca. 0,55 g einer kristallisierten Substanz hinterließ. Letztere gab nach viermaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei der Analyse folgendes Resultat.

0,2053 g verloren bei 100° 0,0389 g.
0,1538 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,3074 g CO_2 und 0,0696 g H_2O.

Berechnet für $2C_9H_{10}O_5 + 5H_2O$:	Gefunden:
H_2O = 18,64	18,94 %.
Berechnet für $C_9H_{10}O_5$:	Gefunden:
C = 54,52	54,50 %
H = 5,08	5,02 „.

Was die oben beschriebene zweite Fraktion anbelangt, welche mit Leimlösung einen flockigen Niederschlag liefert und nach Zusatz eines Kochsalzüberschusses zur wäßrigen, mit Äther gesättigten Lösung des Rohproduktes erhalten wird, so ist diese von mir weniger gut charakterisiert. Trotz der mannigfaltigsten Methoden, die von mir angewandt wurden, gelang es mir bis jetzt nicht, aus der Substanz eine weitere kristallinische organische Arsenverbindung zu isolieren.

Diese Fraktion stellte nach mehrmaliger Fällung aus alkoholischer Lösung durch Äther ein vollkommen weißes amorphes Pulver dar, das sich in Wasser und Alkohol sehr leicht löste. Die wäßrige Lösung gab mit Leimlösung einen Niederschlag, mit Eisenchloridlösung eine dunkelbraune flockige Fällung.

Bei der Analyse der zweimal aus alkoholischer Lösung durch Äther gefällten, bei 100° getrockneten Substanz wurden folgende Werte erhalten.

0,2943 g gaben 0,4954 g CO_2 und 0,0879 g H_2O.
0,3927 g gaben 0,0938 g $Mg_2As_2O_7$.
0,2889 g gaben 0,0660 g $Mg_2As_2O_7$.

C = 45,91 H = 3,32 As: I 11,56; II 11,04 %.

Nach siebenmaliger Fällung aus alkoholischer Lösung durch Äther änderte sich die Zusammensetzung des Körpers nicht, wie es aus der folgenden Analyse hervorgeht.

0,2155 g gaben 0,359 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.

C = 45,48 H = 3,23 %.

Bestimmung der Molekulargröße.

I. 0,59 g der bei 100° getrockneten Substanz wurden in 14,18 g Aceton gelöst und gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,11°.

II. 0,12 g der bei 100° getrockneten Substanz, welche in 15,65 g Aceton gelöst waren, gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,19°.

Gefunden: M = 649; 665.

Aus diesen Tatsachen geht es klar hervor, daß auch in dieser Fraktion eine Substanz mit hohem Molekulargewicht vorhanden ist.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Fraktion bin ich zur Zeit beschäftigt.

St. Petersburg, im Juni 1910.

Das Problem der Orientierungserscheinungen im Benzolkern;

von

Julius Obermiller.

[Mitteilung aus dem Institut für Elektrochemie und technische Chemie an der K. Technischen Hochschule zu Stuttgart.]

Kürzlich erschien von A. F. Holleman[1]) als „Beitrag zur Lösung des Substitutionsproblems in aromatischen Verbindungen" eine sehr reichhaltige, kritische „Übersicht der experimentellen Arbeiten und Spekulationen über die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern", womit gleichzeitig eine Zusammenfassung der eigenen, diesbezüglichen Untersuchungen und Anschauungen des Verfassers gegeben war. Da Holleman hierzu bemerkt, daß eine solche

[1]) Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Veit & Comp., Leipzig, 1910.

Übersicht seines Wissens noch nicht veröffentlicht worden sei, und daß weiter (S. 214) „alle Versuche, welche bis jetzt gemacht worden seien, um die Gesetzmäßigkeiten, welche den Ort bestimmen, wo ein zweiter Substituent im Kern eintritt, zu ergründen, vollkommen fehlgeschlagen seien, ja daß es selbst nicht möglich gewesen sei, die Tatsachen in empirische Regel zusammenzufassen", so möchte ich vor allem einmal darauf hinweisen, daß ich selbst schon ein Jahr vor Holleman eine solche Zusammenstellung der wichtigsten, experimentellen Tatsachen im Buchhandel habe erscheinen lassen[1]), aus denen ich gewisse Gesetzmäßigkeiten abzuleiten vermochte, die es recht wohl gestatten, auch bei komplizierteren Benzolderivaten den Ort des Eintritts eines weiteren Substituenten mit einiger Wahrscheinlichkeit vorauszusagen. Bei dieser Zusammenstellung, die im übrigen nur eine „Zusammenfassung und Erweiterung, sowie teilweise Abänderung meiner bisherigen[2]) Ausführungen über dieses Thema" darstellte, habe ich allerdings, ohne einzelne Abhandlungen selbst kritisch zu besprechen, nur auf diejenigen Fälle mich beschränkt, bei denen der orientierende Einfluß eines Substituenten in besonders charakteristischer Weise zum Ausdruck gelangt, und die nach meinen Erfahrungen auf richtiger Beobachtung zu basieren schienen. Im Gegensatze zu Holleman habe ich dagegen das Thema dann erheblich weiter gefaßt, indem ich nicht nur den Einfluß der Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit einzelner Kernwasserstoffatome des Benzolrings behandelt habe, sondern unter anderem auch den Einfluß, den die Substituenten in anderen Ringsystemen auszuüben vermögen, sowie den gegenseitigen Einfluß derselben auf ihre eigene Reaktionsfähigkeit, wie er z. B. auch in der verschiedenen Basicität oder Acidität der isomeren Benzolderivate seinen Ausdruck findet.

Meine zuletzt erschienene Hauptabhandlung erwähnt Holleman in seinem Buche nun nicht, und scheint sie demnach auch nicht zu Gesicht bekommen zu haben, und über meine früheren Abhandlungen, die ich auf seinen persönlichen

[1]) Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern. Joh. Ambros. Barth, Leipzig, 1909.

[2]) Dies. Journ. [2] **75**, 1 (1907); **77**, 65 (1908).

Wunsch hin ihm damals übersandt habe, weiß er nur zu sagen (S. 213), daß die darin enthaltenen Versuche zur Lösung des Substitutionsproblems „ganz aussichtslos“ und „nicht haltbar“ seien und als „völlig mißlungen“ angesehen werden müssen. Zu diesem absprechenden Urteile gelangt er aus zweierlei, auf sehr schwachen Füßen stehenden Gründen, ohne es im übrigen dann noch für nötig zu erachten, mit irgend einem Worte auf meine weiteren Ausführungen einzugehen, die, wie aus dem folgenden hervorgehen mag, mit seinen eigenen, kürzlich erschienenen Feststellungen großenteils aber recht große Ähnlichkeit haben.

Der eine der beiden gegen mich vorgebrachten Gründe trifft meine Annahme, daß meta-Orientierung das Resultat einer in besonders starkem Maße den ortho- und para-ständigen Wasserstoffatomen gegenüber sich bemerkbar machenden Reaktionshemmung sei, welch letztere ich übrigens auf sterische Verhältnisse zurückführen zu dürfen glaube. Holleman sagt hierzu, es sei „klar, daß offenbar ein Zirkelschluß vorliegt: Wenn die Orientierung nicht nach para-ortho stattfindet, geschieht dies durch eine sterische Behinderung; aber auf die Existenz dieser sterischen Behinderung wird wieder geschlossen durch die Tatsache, daß die Substitution nach meta erfolgt.“ Hierzu kann ich nur bemerken, daß diese auf einer recht oberflächlichen Kenntnisnahme meiner Ausführungen beruhende und nicht gerade sehr wohlwollende Kritik, die den Kernpunkt der Sache gar nicht trifft, mich aufs äußerste überrascht hat. Ich habe nämlich schon in meinen ersten, an Holleman persönlich geschickten und von ihm auch erwähnten Abhandlungen[1]) sehr deutlich darauf hingewiesen, daß nur im Falle der ortho- und para-Orientierungen ein reaktionsbegünstigender Einfluß der Substituenten nachzuweisen sei, im Falle der meta-Orientierungen dagegen stets ein reaktionshemmender Einfluß. Da nun in anderen Fällen, d. h. anderen Substituenten gegenüber, aber auch die meta-orientierenden Substituenten einen starken reaktionsbegünstigenden Einfluß auszuüben in der Lage sind, der in besonders hohem Maße dann ebenfalls in den ortho- und para-Stellungen sich bemerkbar macht, wie aus der Re-

[1]) Vgl. z. B. dies. Journ. [2] 77, 73 (1908).

aktionsfähigkeit der Chloratome der isomeren Chlornitrobenzole z. B. geschlossen werden darf, so kam ich schließlich zu der Überzeugung, daß auch die meta-orientierenden Substituenten, wie überhaupt sämtliche Substituenten, sowohl einen reaktionsbegünstigenden, wie auch einen reaktionshemmenden Einfluß auszuüben vermögen. Beide Arten von Einflüssen gelangen am stärksten in den dem Substituenten zunächst stehenden ortho- und para-Stellungen zum Ausdruck, so daß je nach dem Überwiegen des einen oder des andern Einflusses die dort befindlichen Wasserstoffatome bald durch eine besonders hohe, bald durch eine besonders geringe Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind. Der letztere Fall würde mit meta-Orientierung identisch sein, und die sie veranlassenden, reaktionshemmenden Einflüsse, die ich auf sterische Hinderung also zurückführen zu dürfen glaube, scheinen in besonders hohem Maße eben nur den kleinen Wasserstoffatomen gegenüber sich betätigen zu können. Eine derartige Auffassung der meta-Orientierung würde es auch verständlich machen, warum bei den kondensierten Ringsystemen, wie z. B. beim Naphtalinring, überhaupt keine meta-Orientierung mehr nachzuweisen ist. Dort sind die betreffenden Substituenten nämlich in der Lage, den neu eintretenden Substituenten noch weiter von sich wegzutreiben, so daß die meta-Orientierung hierbei in eine „Orientierung in den andern Kern“ sich umwandelt.

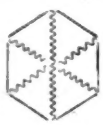
Von einem Zirkelschluß kann ich bei diesen Ausführungen mit dem besten Willen nichts entdecken!

In hohem Grade überraschend ist es nun aber, wenn Holleman trotz seiner ablehnenden Kritik zu einer recht ähnlichen Auffassung schließlich ganz von sich aus gelangt, ohne mich also irgend wie noch zu erwähnen. Hierbei bedient er sich allerdings, im Gegensatze zu mir, der Kekuléschen Benzolformel und geht auch von der gleichfalls auf Kekulé zurückgeführten Annahme aus, daß jede Reaktion durch eine Addition der in Betracht kommenden Moleküle eingeleitet wird. Dann nimmt er an, daß der orientierende Substituent X in Stellung 1 sich befindet, und daß die Doppelbindungen des Rings zwischen 2:3, 4:5 und 6:1 liegen, und sagt (S. 476): „Wir stellen nun die Hypothese auf, daß die Wirkung von X auf die doppelte Bindung (1:6), an welcher dieser Substituent

steht, darin besteht, daß X entweder die Addition erleichtert, oder dieselbe erschwert. Nach den Untersuchungen von Thiele über konjugierte doppelte Bindungen erscheint es dann nicht zu gewagt, anzunehmen, daß auch die Addition an den Stellen 1:4 in gleicher Weise beeinflußt wird. Dagegen kann das Additionsvermögen an der doppelten Bindung 2:3 durch X keine ansehnliche Änderung erleiden, weil X nicht direkt an dieser doppelten Bindung steht ... Beschleunigt X die Reaktion, so findet Substitution nach para-ortho-Stellung statt .... Hat X dagegen eine verzögernde Wirkung, dann steht die Addition an der doppelten Bindung 2:3 im Vordergrund; .... die Folge davon ist, daß jetzt die meta-Verbindung das Hauptprodukt wird."

Da ich selbst die Substitution als eine reine Austauschreaktion aufgefaßt habe, ohne eine etwa vorhergehende Addition in Betracht zu ziehen, so möchte ich hier darauf hinweisen, daß Kekulé, soweit ich wenigstens neuerdings feststellen konnte, bei seiner Additionshypothese sich nur auf den Standpunkt gestellt hat, daß die auf einander wirkenden Moleküle sich zunächst einmal anziehen und aneinander lagern; dadurch würden die Atome der beiden Moleküle in engste Berührung mit einander gebracht werden, und das System könnte dann schließlich nach einer andern Richtung wieder zerfallen.[1]) Hiernach würde es keineswegs notwendig sein, daß wirklich eine ganz echte Addition erst stattfindet, und die Substitution könnte in letzter Phase so schließlich doch auf einen direkten Austausch hinauskommen.

Um die aus meinen obigen Ausführungen übrigens sich ergebende Auffassung, daß die para-Stellung in einer ähnlichen Beziehung zu dem orientierenden Substituenten steht, wie die ortho-Stellungen, zum Ausdruck zu bringen, habe ich bereits in meiner Hauptabhandlung (S. 43) die folgende, der Clausschen Formulierung des Benzolringes sehr nahestehende Diagonalformel in Vorschlag gebracht:



[1] Vgl. Henrich, Neuere Anschauungen über organ. Chemie, S. 82. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1908.

Unter speziellerer Begründung habe ich hierbei ganz bestimmte Unterschiede hinsichtlich der gegenseitigen Entfernung der para- und der ortho-Stellungen festgelegt, was mit der verschiedenen Festigkeit der „anormalen“ Diagonalbindungen und der „normalen“ peripherischen Bindungen im engsten Zusammenhange stehen würde.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auch noch auf zwei, mir leider bisher entgangene Literaturangaben hinweisen, die sich gleichfalls für eine in einzelnen Fällen wenigstens zu befürwortende Diagonalformel aussprechen. So hat schon Lellmann[1]) unter Hervorhebung derselben Gesichtspunkte wie ich gesagt: „Das beste Bild für die angegebenen Beziehungen scheint die Diagonalformel des Benzols zu liefern. Der Annahme dieses Formelbildes stehen allerdings öfters geltend gemachte Bedenken entgegen, es häufen sich aber zur Zeit sehr die Fälle, die darauf hinweisen, daß die Hypothese der Atomverkettung in der derzeitigen Gestalt nicht mehr ausreichend ist.“ Weiterhin hat dann sogar A. v. Baeyer[2]), nachdem er wenige Jahre vorher seine „centrische Formel“ entwickelt hatte, bei Fortsetzung seiner klassischen Studien über die Hydrophtalsäuren sich dahin geäußert: „Ich werde nun auf Grund neuer Tatsachen den Beweis zu führen suchen, daß die Formel von Claus mit der Einschränkung, daß para-Bindungen nur so lange existieren, als der Benzolkern intakt bleibt, diesen Tatsachen am besten entspricht.“

Um jetzt zu dem anderen gegen mich gerichteten Einwand Hollemans überzugehen, so sagt er über den früher von mir benützten Ausdruck „Valenzbedürfnis“, mit dessen Hilfe ich für den fraglos vorhandenen, reaktionsbegünstigenden Einfluß der Substituenten eine mögliche Erklärung durch Affinitätsentziehung zu geben versuchte: „Der Begriff Valenzbedürfnis ist entschieden falsch, denn er sagt doch wohl nichts anderes aus, als daß ein Atom A ein anderes Atom B stärker anziehen soll, als B umgekehrt A anzieht, was nach dem Gesetz der Gleichheit von Wirkung und Rückwirkung unmöglich ist.“ Hierauf kann ich nur antworten, daß dies gleichfalls den Kernpunkt meiner damaligen Ausführungen gar nicht

[1]) Ber. 17, 2719 (1884). [2]) Ann. Chem. 269, 177 (1892).

trifft, und daß ich mich sehr wohl gehütet habe, die feststehende Wahrheit etwa anzuzweifeln, daß A ebenso fest mit B verbunden ist, als es umgekehrt der Fall ist. Der Ausdruck Valenzbedürfnis mit seiner ganzen Definition schien mir allerdings selbst schon recht ungünstig gewählt zu sein, weshalb er auch bereits in meiner letzten Hauptabhandlung durch den etwas anders präzisierten Ausdruck „Affinitätsanspruch" ersetzt ist (S. 38). Der Gedankengang für meinen Versuch, den reaktionsbegünstigenden Einfluß der Substituenten auf Affinitätsentziehung zurückzuführen, ist im wesentlichen dabei aber doch derselbe geblieben. Hiernach würde der Substituent in der mit ihm verbundenen Valenz eines andern Atoms infolge von einer Art Influenzwirkung eine von der Größe seines Affinitätsanspruchs abhängige Menge von Affinität[1]) anzuhäufen verstehen. Diese Menge würde für andere Valenzen desselben Atoms dann gewissermaßen verloren gehen, so daß den letzteren stets um so weniger Affinität zur Verfügung stehen würde, je größer der Affinitätsanspruch des einwirkenden Substituenten ist, und nach meinen Voraussetzungen ist eine Bindung um so labiler, bzw. reaktionsfähiger, je weniger Affinität in ihr sich betätigt.

Daß diese meine Anschauungen aber nicht als so „völlig mißlungen" zu betrachten sein dürften, ergibt sich schon daraus, daß Holleman selbst wieder genau dieselbe Auffassung bei Gelegenheit (S. 211) vertritt.

Weiterhin muß ich hier speziell noch darauf hinweisen, daß ich bereits in meiner allerersten, von Holleman angeführten Abhandlung (S. 47) die wichtigsten orientierenden Substituenten nach der Stärke ihres reaktionsbegünstigenden Einflusses in eine Reihe eingeordnet habe. Auf Grund dieser „Stärkereihe" in Verbindung mit gewissen weiteren Erfahrungstatsachen, wie z. B. daß ortho-Substitution gegen para-Substitution meistens zurücktritt, oder daß der meta-orientierende Einfluß eines Substituenten durch den ortho- und para-orientierenden Einfluß eines andern Substituenten prak-

[1]) Hierunter verstehe ich schlechtweg eine den Atomen in begrenztem Maße zur Verfügung stehende Kraft, oder eventuell auch mehrere solche Kräfte, welche die Atome im Molekularverbande zusammenkettet.

tisch ganz allgemein ausgeschaltet zu sein pflegt, war es ermöglicht, den Ort des Eintritts eines weiteren Substituenten bei den verschiedensten Benzolderivaten mit ziemlicher Sicherheit vorauszusagen. Holleman, der jetzt nachträglich zu fast genau denselben empirischen Feststellungen und zu derselben Stärkereihe der Substituenten (S. 466) gelangt, wobei er allerdings, im Gegensatze zu mir, die beiden Arten von orientierenden Substituenten streng von einander scheidet, hat es aber auch hier nicht für nötig erachtet, auf meine früheren Feststellungen dieser Art irgendwie hinzuweisen.

Auf speziellere Einzelheiten, in denen Hollemans Auffassungen von den meinigen abweichen, läßt sich an dieser Stelle nicht ohne weiteres eingehen, da hier nur die Zeit allmähliche Klärung schaffen kann. So z. B. soll nach einigen von Holleman angeführten Fällen die ortho-Substitution gegenüber der para-Substitution mit steigender Temperatur begünstigt werden, wogegen nach den von mir gegebenen Beispielen eher das Gegenteil zu erwarten sein würde. Ebenso ist nach der Annahme Hollemans (S. 195, 452) die Natur eines neu eintretenden Substituenten ohne Einfluß auf den Ort dieses Eintritts, während nach meinen Ausführungen (S. 100) eine derartige „Selbstorientierung" doch vielfach mitzusprechen scheint. Andererseits ist die bekannte Tatsache, daß beim Nitrieren von Benzoesäure oder von Benzaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure neben den meta-Derivaten hauptsächlich die ortho-Derivate entstehen, mit meinen eigenen Anschauungen nicht ohne weiteres vereinbar. Da Holleman aber glaubt, daß gerade die Nitrierungen „am geeignetsten seien, ein reines Bild von den Gesetzen zu geben, welche die Substitution beherrschen" (S. 203), so möchte ich auf meine diesbezüglichen Ausführungen (S. 26) hinweisen, wonach dies für Nitrierungen in konzentrierter Schwefelsäure jedenfalls nicht ohne weiteres zutreffen dist. Sowohl die Benzoesäure, wie auch der Benzaldehyd z. B. scheinen nämlich mit Schwefelsäure verschiedenartige Anlagerungsprodukte zu geben, die beim Nitrieren recht wohl verschieden sich verhalten könnten.

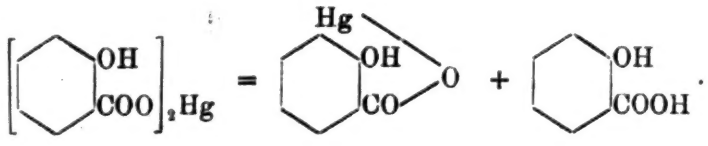
Um die Tatsache, daß einzelne Substituenten, wie vor allem die Aminogruppe, in dem einen Falle nach ortho und para, in einem andern dagegen nach meta orientieren können,

zu erklären, nimmt Holleman außer einer „direkten" Substitution, bei welcher der neue Substituent unvermittelt in den Kern tritt, auch noch eine „indirekte" Substitution an, wobei der neue Substituent zuerst in den orientierenden Substituenten selbst eintreten würde, um dann erst durch Umlagerung in den Kern zu gelangen. Durch direkte Substitution sollen nach ihm sowohl ortho- und para-Derivate, wie auch meta-Derivate entstehen können, durch indirekte Substitution aber ausschließlich ortho- und para-Derivate (S. 197). In dem letzteren Falle würden also auch die für gewöhnlich nach meta orientierenden Substituenten nur nach ortho und para orientieren.

Mit einer derartigen Hilfshypothese, die zwingend schwerlich zu beweisen sein wird, dürfte nun aber nicht viel gewonnen sein, denn bei der schließlich erfolgenden Umlagerung im Falle der indirekten Substitution würde die Platzanweisung dann doch wieder auf die Wirkung eines von den Substituenten ausgehenden, orientierenden Einflusses zurückzuführen sein. Jedenfalls darf aber Holleman aus der einfachen Tatsache, daß das in der Aminogruppe etwa durch ein Halogen, eine Nitro- oder eine Sulfoxylgruppe substituierte Anilin, oder das in der Hydroxylgruppe durch die Sulfoxylgruppe substituierte Phenol, so relativ leicht in das kernsubstituierte ortho- oder para-Derivat sich umlagern läßt, nicht ohne weiteres schließen (S. 170, 196), daß es „experimentell bewiesen" sei, daß auch die direkte Bildung der betreffenden ortho- und para-Derivate aus den in Betracht kommenden Komponenten stets nur auf dem Wege der indirekten Substitution erfolge. Selbst wenn auch gewisse Mengen von solchen in der Seitenkette substituierten Zwischenprodukten in einzelnen Fällen tatsächlich aufgefunden worden sind, so könnten diese doch immerhin durch irgend eine Nebenreaktion entstanden sein, und würden dann gar nichts beweisen. Als feststehend kann hierbei immer nur geschlossen werden, daß das kernsubstituierte Derivat stabiler ist, als dasjenige, das den zweiten Substituenten in der Seitenkette trägt.

Daß bei der Umlagerung eines in der Seitenkette substituierten Derivates die vorhandenen orientierenden Einflüsse aber in ganz normaler Weise sich Geltung zu verschaffen vermögen, geht aus der auch von Holleman aufgeführten

Beobachtung Dimroths[1]) hervor, wonach beim trockenen Erhitzen von Mercurisalicylat das in der Carboxylgruppe sitzende Quecksilber meta-ständig zu dieser Gruppe in den Kern eingreift unter Bildung eines vicinalen Derivates, bei gleichzeitiger Abspaltung von freier Salicylsäure:



Selbst nach Hollemans eigener Ansicht (S. 196) ist dies eine indirekte Substitution, wobei die Umlagerung jetzt aber in die meta-Stellung erfolgt, was mit seiner Hypothese im schroffsten Widerspruch steht. Nach meiner persönlichen Auffassung ist es übrigens keineswegs überraschend, daß bei der Platzanweisung hier der ortho- und para-orientierende Einfluß der starken Hydroxylgruppe maßgebend ist.

Was schließlich noch die von Holleman und seinen Schülern mit großer Sorgfalt und Sachkenntnis ausgearbeiteten physikalischen Methoden anbetrifft, nach denen es gelingt aus dem Erstarrungspunkt oder dem spezifischen Gewichte, sowie der Art der Löslichkeit eines Reaktionsgemenges auf seine quantitative Zusammensetzung zu schließen, so dürften hierdurch die rein chemischen Methoden eine sehr wertvolle Bereicherung und Ergänzung erfahren haben. Es ist sehr zu wünschen, daß die darnach gewonnenen Feststellungen möglichst bald auf irgend eine andere, rein chemische Weise nachgeprüft werden, um dadurch die absolut notwendige Gewißheit über die praktische Zuverlässigkeit der neuen Methoden zu erhalten. Daß dieselben in den idealen Fällen, wo Mischungen vollkommen reiner Substanzen vorliegen, zu durchaus richtigen Resultaten führen werden, dürfte selbstverständlich sein. Ob aber in den praktisch normalen Fällen, wo Reaktionsgemenge zu untersuchen sind, die An- oder Abwesenheit selbst von geringen Mengen noch unbekannter Nebenprodukte hiernach wirklich so sicher stets zu erkennen sein wird, wie Holleman angibt, darf heute zum mindesten

[1]) Ber. 35, 2872 (1902).

noch nicht als definitiv bewiesen angesehen werden. Dies schon aus dem Grunde, weil hierbei schon recht geringe Beobachtungsfehler zu irreführenden Resultaten leiten könnten, wozu noch kommt, daß bereits beim Vorliegen eines ternären Gemisches die Bestimmung speziell nach der besonders wichtigen Erstarrungspunktmethode nach Hollemans eigenen Angaben (S. 31) ziemlich kompliziert wird. Holleman hat sich allerdings die weitestgehende Mühe gegeben, alle in Betracht kommen könnenden Fehlermöglichkeiten auszuschalten durch Vergleich seiner Bestimmungen mit solchen, die an Mischungen bekannter Zusammensetzung ausgeführt worden sind. Sogar den Einfluß der bei einer Reaktion wohl niemals ganz zu vermeidenden, schmierigen und dunkel gefärbten Nebenprodukte, die bekanntlich schon in geringen Mengen eine recht beträchtliche Depression des Erstarrungspunktes oder eine solche Erhöhung der Löslichkeit meist hervorzurufen vermögen, hat er in der sorgfältigsten Weise zu berücksichtigen sich bemüht (S. 20, 26). Inwieweit es aber in den einzelnen Fällen wirklich möglich ist, den Einfluß gerade von solchen undefinierbaren Nebenprodukten in richtiger Weise in Rechnung zu stellen, müssen weitere Studien erst noch ergeben, ehe die aus den an sich so sehr wertvollen physikalischen Methoden gezogenen Schlußfolgerungen eine unbedingte Gültigkeit beanspruchen können.

I. Über Wasserstoffpersulfid;

von

Ignaz Bloch, Fritz Höhn und **Günther Bugge.**

V. Mitteilung: Aldehyde und Wasserstoffpersulfid.[1])

In den früheren Mitteilungen haben wir über das rohe Wasserstoffpersulfid berichtet, wie es beim Einlaufen von Alkalipolysulfidlösungen in überschüssige Mineralsäuren erhalten wird. Es wurde dort gezeigt, daß sich aus diesem rohen Produkte zwei bis dahin unbekannte Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff, das Hydrotrisulfid von der Formel H_2S_3 und das Hydrodisulfid von der Formel H_2S_2 isolieren lassen. Diese Verbindungen wurden dann eingehender beschrieben. In der ersten Abhandlung haben wir auch erwähnt[2]), daß in Gegenwart von Kondensationsmitteln sich Aldehyde und Ketone mit Wasserstoffpersulfid zu stark geschwefelten Substanzen verbinden. Die Reaktion mit Aldehyden ist es, über welche wir heute berichten wollen.

Wirken Benzaldehyd und rohes Wasserstoffpersulfid in Gegenwart von Chlorzink oder Salzsäuregas auf einander, so erwärmt sich die Mischung und allmählich setzt sich ein bräunliches Harz zu Boden, welches beim Eingießen in kaltes Wasser amorph, bisweilen glasig erstarrt. Schüttelt man dieses Harz mit alkoholischem Alkali, so kann man leicht das Endprodukt der Reaktion, Dithiobenzoesäure, isolieren. Die Umwandlung verläuft also in nachstehender Weise:

$$2\,C_6H_5CHO + H_2S_x\ ^3) \longrightarrow \text{Harz} + KOH \longrightarrow 2\,C_6H_5CS.SH.$$

Ähnlich erfolgt die Reaktion bei anderen Aldehyden. Bei Salicylaldehyd ist das Endprodukt Dithiosalicylsäure, $HOC_6H_4CS.SH$, bei Anisaldehyd Dithioanissäure, CH_3O.

---

[1]) I—IV. Mitteilung: Bloch, Höhn, Ber. 41, 1961—1985 (1908).

[2]) A. a. O., S. 1968.

[3]) Mit H_2S_x formulieren wir das rohe, nicht destillierte Wasserstoffpersulfid.

C_6H_4.CS.SH. Von diesen Säuren war bisher nur die erst-erwähnte, die Dithiobenzoesäure, bekannt.

Die Dithiosäuren sind schön und intensiv gefärbte Substanzen, die Dithiobenzoesäure ist ein violettes Öl, dagegen sind Dithiosalicylsäure und Dithioanissäure fest und gut kristallisiert. Alle sind unbeständig an der Luft, insofern, als sie sich rasch oxydieren und dabei verharzen. Läßt man z. B. die schön orangegelben Nadeln der Dithiosalicylsäure einen Tag im Exsikkator stehen, so lösen sie sich nur mehr unvollständig in Sodalösung, es hinterbleibt ein amorpher Rückstand, welcher hauptsächlich aus dem einfachsten Oxydationsprodukt, dem Disulfid, besteht. Die Dithiosäuren und ihre Schwermetallsalze sind intensiv gefärbt und verhältnismäßig leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Es existieren eine Anzahl Schwermetallsalze derselben, welche in Äther löslich sind.

Die Herstellung der ersten Dithiosäuren durch uns nach diesem Verfahren geschah im Jahre 1901, die Versuche wurden dann nach mehrjähriger Pause im Jahre 1905 und nach der durch die Isolierung der einfachen Schwefelwasserstoffverbindungen H_2S_2 und H_2S_3 bedingten Unterbrechung Ende 1907 fortgesetzt. Wir waren mitten in der Ausarbeitung dieser Reaktion begriffen, da erschienen nach einander mehrere Mitteilungen von J. Houben und seinen Mitarbeitern, worin ein neues Darstellungsverfahren für die bis dahin wenig bekannten Dithiosäuren mitgeteilt und durchgearbeitet wurde. Die recht elegante und allgemein anwendbare Methode von Houben[1]) besteht darin, daß man Schwefelkohlenstoff an Organomagnesiumhaloide addiert und die entstehenden dithiosauren Salze mit Mineralsäuren zerlegt:

$$R.Mg.Hlg + CS_2 = RCS_2MgHlg;$$
$$RCS_2MgHlg + H_2O = R.CS_2H.$$

Von Houben und seinen Mitarbeitern werden schon eine Anzahl solcher Dithiosäuren eingehender beschrieben, so Dithiobenzoesäure, Dithiophenylessigsäure, α-Dithionaphthoesäure[2]), Dithioessigsäure[3]), Dithiopropion-, butter-, isovalerian- und isocapronsäure.[4])

[1]) Ber. 39, 3219 (1906).
[2]) Houben, Pohl, Ber. 39, 3224 (1906).
[3]) Das. 40, 1303 (1907). [4]) Das. 40, 1725 (1907).

Die beiden Methoden zur Darstellung von Dithiosäuren, diejenige von Houben und die unsrige, ergänzen sich in glücklicher Weise. In den Fällen, wo die entsprechende Organomagnesiumverbindung nicht darstellbar und deshalb die Methode von Houben nicht anwendbar ist (z. B. bei negativ substituierten Phenylcarbithiosäuren), sind meist die entsprechenden Aldehyde leicht zugänglich. Umgekehrt sind bei einer Reihe der von Houben beschriebenen Carbithiosäuren die Organomagnesiumverbindungen besser zugänglich, als die entsprechenden Aldehyde.

In recht verdienstvoller Weise hat Houben eine neue Nomenklatur für Dithiosäuren eingeführt. Es ist der Name Dithiobenzoesäure wohl bezeichnend für die Verbindung von folgender Konstitution: $C_6H_5CS.SH$. Dagegen versagt diese Art der Namengebung schon bei unserer zweiten Dithiosäure, $HO.C_6H_4.CS.SH$. Der Name Dithiosalicylsäure könnte Veranlassung zu unliebsamen Verwechselungen geben; denn diesen Namen trägt die bereits lange bekannte Säure, welche zwei Salicylsäurereste aneinander gekettet enthält durch zwei disulfidartig gebundene S-Atome, $HO_2C.C_6H_4.S.S.C_6H_4.CO_2H$. — Um Verwirrung zu vermeiden, hat Houben[1]) vorgeschlagen, die mit der Gruppe R.CS.SH behafteten Verbindungen als Carbithiosäuren, die Gruppe selbst als Carbithiogruppe zu bezeichnen. Wir finden diesen Vorschlag auch für die von uns dargestellten Dithiosäuren zweckentsprechend und werden die darauf sich gründende Benennungsweise neben der älteren benutzen. Mit der Dithiobenzoesäure, $C_6H_5CS.SH$, ist also identisch die Phenylcarbithiosäure, mit der Dithiosalicylsäure, $HS.SC.C_6H_4OH$, die o-Oxyphenylcarbithiosäure, mit der Dithioanissäure, $CH_3O.C_6H_4.CS.SH$ die p-Methoxyphenylcarbithiosäure.

Die historische Übersicht, welche J. Houben über Verbindungen mit der Gruppierung C.CS.SH gegeben hat, können wir um einige Fälle ergänzen. E. Lippmann und F. Fleissner[2]) haben bereits 1888 einige Vertreter dieser Körperklasse nach einem noch nicht erwähnten Verfahren erhalten und auch analysiert, so die Dithiooxychinolincarbonsäure, HOC_9H_5N.

[1]) Ber. **39**, 3223 (1906). [2]) Mon. Chem. **9**, 296 (1888).

CS.SH. Sie entsteht beim Erhitzen von o-Oxychinolinkalium mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Alkohol, auch durch Erhitzen von o-Oxychinolin mit Kaliumxanthogenat und Alkohol bei 100°. Aus Resorcin ergibt die Einwirkung von Kaliumxanthogenat und Alkohol die Dithioresorcylcarbonsäure, $(HO)_2C_6H_3.CS.SH$, welche bereits 1883 von Cyrill Reichl[1]) auf dem gleichen Wege dargestellt, analysiert und Resorcinxanthogein genannt worden war. Im folgenden Jahr beschreibt Lippmann[2]) die letztere Säure ausführlicher und gibt gleichzeitig eine Charakteristik der Dithiopyrogallolcarbonsäure, $C_6H_2(OH)_3.CS.SH$.

Von den Derivaten der Dithiosäuren beanspruchen besonders die Thioacyldisulfide und die Ester Interesse. Bei gelinder Oxydation gehen die Dithiosäuren in Thioacyldisulfide, R.CS.S.S.CS.R, über, eine Körperklasse, von welcher die meisten Vertreter ebenfalls durch Houbens Arbeiten bekannt geworden sind. Es sind schön gefärbte, feste, kristallisierbare Substanzen. Zu den bereits beschriebenen Disulfiden kommen durch uns zwei neue, das Disulfid der o-Oxyphenylcarbithiosäure, $HO.C_6H_4.CS.S.S.CS.C_6H_4.OH$, und das der Dithioanissäure (oder p-Methoxyphenylcarbithiosäure), $CH_3O.C_6H_4.CS.S.S.CS.C_6H_4.OCH_3$. Ersteres enthält eine freie Phenolgruppe, welche es befähigt, Acylverbindungen zu liefern und mit Diazoverbindungen zu kuppeln.

Von Estern von Dithiosäuren war bisher noch keiner bekannt.[3]) (In dem zuletzt erschienenen Heft der Berichte, S. 2481, sind von Houben und Schultze einige Ester aliphatischer Dithiosäuren beschrieben). Wir haben Methyl- und Äthylester von den drei untersuchten Säuren hergestellt. Es sind z. T. ölig-flüssige, z. T. recht schön kristallisierte, niedrig schmelzende Körper von intensiver, manchmal prachtvoller Färbung und teils unangenehmem, teils gewürzhaftem Geruch. Sie sind mit Wasserdampf flüchtig und lassen sich im Vakuum

---

[1]) Programm der ersten deutschen Staatsoberrealschule Prag 1883.

[2]) Mon. Chem. **10**, 617 (1889).

[3]) Einige der in der nachfolgenden Abhandlung beschriebenen Ester sind schon im D. R. P. 214888, vgl. Chem. Centr. **1909**, II, 1780, erwähnt.

unzersetzt destillieren. Bemerkenswert ist, daß mit dem Schmelzen der festen Ester eine Farbvertiefung verbunden ist.

Wir haben im vorhergehenden also eine neue und allgemeiner anwendbare Methode zur Herstellung von Dithiosäuren, RCS.SH, beschrieben, welche in der Kondensation der leicht zugänglichen, zumeist käuflichen Aldehyde mit dem ebenfalls leicht herstellbaren Wasserstoffpersulfid besteht und in kürzester Zeit zum Ziele führt. Hat man z. B. rohes Wasserstoffpersulfid bereit, so kann man schon nach einer Stunde im Besitz von erheblichen Mengen Dithiobenzoesäure sein. Dabei ist es gleichgültig, ob man von rohem Wasserstoffpersulfid oder den reinen Hydrodisulfiden H_2S_2 und H_2S_3 ausgeht. In Gegenwart von Kondensationsmitteln geben auch die letzteren mit Aldehyden harzartige Kondensationsprodukte, aus denen beim Schütteln mit alkoholischem Kali die gleichen Dithiosäuren resultieren.

Einen anderen Verlauf aber nimmt die Reaktion bei Abwesenheit eines Kondensationsmittels.

Tropft man z. B. zu Benzaldehyd unter Kühlung vorsichtig Hydrodisulfid, H_2S_2, so nimmt die anfangs farblose Flüssigkeit unter Erwärmen allmählich eine bräunliche Färbung an und nach einiger Zeit scheidet sich fast spontan ein weißer Körper aus. Die Verbindung, welche sich aus Schwefelkohlenstoff umkristallisieren läßt, stellt nun eine Additionsverbindung aus 2 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. Hydrodisulfid von der Zusammensetzung $2\,C_6H_5.CHO.H_2S_2$ dar.

Auf die gleiche Weise läßt sich mittels Hydrotrisulfid eine schön kristallisierende Verbindung erhalten, welche ebenfalls aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Hydrotrisulfid zusammengesetzt ist. Die Reaktion ist wieder eine für die Aldehyde allgemeine. Derartige Persulfidverbindungen liefern auch Anisaldehyd, Zimtaldehyd und Salicylaldehyd.

Alle Vertreter dieser neuen Körperklassen haben die analoge Zusammensetzung. Sie bestehen aus zwei Molekülen des Aldehyds und einem Molekül des reinen Hydropersulfids. Die diese Verbindungen sind weiß, schön kristallisiert, von mehr oder minder heftigem, zum Husten reizenden Geruch und verhältnismäßig unbeständig. Nur die Benzaldehydverbindungen sind von größerer Haltbarkeit, die Disulfidverbindung desselben

läßt sich sogar monatelang aufbewahren. Im allgemeinen sind die Disulfidverbindungen weit beständiger, als die Trisulfidverbindungen. Beim Eintragen in mit Eis verdünnte Salzsäure liefern sie wie die Alkalipolysulfide Wasserstoffpersulfide. Bemerkenswert und charakteristisch für sie ist einerseits ihre Unbeständigkeit und der leichte Zerfall in die Komponenten, andererseits ihr Verhalten gegenüber alkoholischem Alkali. Ungleich den oben erwähnten harzartigen Produkten, welche aus Aldehyden und Wasserstoffpersulfiden in Gegenwart eines Kondensationsmittels entstehen, liefern sie mit alkoholischem Kali nicht Dithiosäuren (Carbithiosäuren), sondern schöne, aber recht unbeständige Kaliumpolysulfide und die Reaktionsprodukte der Aldehyde mit alkoholischer Lauge. Die Additionsverbindung wird zuerst in die Komponenten gespalten und diese unterliegen dann der weiteren Einwirkung der alkoholischen Lauge.

$$(C_6H_5.CHO)_2.H_2S_2 + 4\,KOH = K_2S_2 + 2\{C_6H_5CHO + KOH\}.$$

In der dritten Mitteilung über Wasserstoffpersulfide[1]) haben wir gezeigt, daß die schwefelreichste der bisher bekannten Schwefel-Wasserstoff-Verbindungen, das Hydrotrisulfid, H_2S_3, sich leicht zum Hydrodisulfid, H_2S_2, abbaut, und daß auch dieses leicht Schwefel verliert und in Schwefelwasserstoff, H_2S, übergeht. Dieses Verhalten der Schwefelwasserstoffverbindungen finden wir in den eben erwähnten Aldehydderivaten derselben wieder. Schon bei einmaligem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff in der Wärme verwandelt sich die reine Benzaldehydtrisulfidverbindung in ein Gemisch mit der Disulfidverbindung, wie die nachstehende Zusammenstellung der Schwefelgehalte ersehen läßt. Bei mehrmaligem Umkristallisieren nähert sich der Schwefelgehalt immer mehr dem theoretischen für die Disulfidverbindung.

Wir haben für $(C_6H_5CHO)_2H_2S_3$ theoretisch	31,00	gef. 31,06 S,
nach dem ersten Umkristallisieren		26,50 S,
nach dem zweiten „		24,04 S;
für $(C_6H_5CHO)_2H_2S_2$ theoretisch	23,05 S.	

Nach diesen Beobachtungen und ähnlichen, welche wir bei anderen schwefelreichen Verbindungen gemacht haben und welche wir später mitteilen werden, scheint in der Schwefel-

[1]) Ber. 41, 1975 (1908).

reihe das Bestreben allgemeiner zu sein, in Verbindungen mit einem möglichst niedrigen Gehalt an Schwefel überzugehen.

$H_2S_3 \longrightarrow H_2S_2 \longrightarrow H_2S$; $(C_6H_5CHO)_2H_2S_3 \longrightarrow (C_6H_5CHO)_2H_2S_2$.

Während unsere Arbeiten im Gange waren, zeigten H. Brunner und V. Vuilleumier[1]) kurz an, daß sie neben anderen Reaktionen des Wasserstoffpersulfids auch die mit Aldehyden studiert haben. Sie beschreiben Verbindungen, zum Teil kristallisierte, mit Benzaldehyd, Anisaldehyd, Zimtaldehyd und Benzochinon, denen sie die Formeln

$(C_6H_5CHO)_2H_2S_3$, $(CH_3O.C_6H_4CHO)_2H_2S_3$, $C_9H_8O.H_2S_4$[2])

und $(C_6H_4O_2)_4.H_2S_5$,

zuerteilen. Ihre Resultate decken sich zum Teil mit den unsrigen. Allerdings haben wir mit rohem Wasserstoffpersulfid, welches wir zuerst anwandten, nicht immer Körper von gleicher Zusammensetzung erhalten. Auch erwiesen sich die Produkte zum Teil schwefelreicher, als sie nach den obigen Formeln sein sollten. Später fanden wir, daß man mit den reinen Hydropersulfiden leichter zu eindeutigen Verbindungen kommt, und zwar ebensowohl zu Verbindungen mit H_2S_3, als zu solchen mit H_2S_2. (Die Bereitung von Verbindungen der letzteren Klasse mit rohem Wasserstoffpersulfid scheint nicht möglich zu sein.) Wir konnten auf diesem Wege auch ersehen, daß Zimtaldehyd sich ebenso wie Benzaldehyd und Anisaldehyd mit den Persulfiden im Verhältnis 2:1 verbindet, während Brunner und Vuilleumier eine Formel mit H_2S_4 aufstellen.

Die Reaktion von Aldehyden mit Wasserstoffpersulfiden hat demnach zu vier Reihen von Verbindungen geführt: zu harzartigen Kondensationsprodukten, deren meist charakteristische Eigenschaft der leichte Übergang in die zweite Reihe der von uns erhaltenen Verbindungen, in Dithiosäuren (Carbithiosäuren), R.CS.SH, ist; weiter zu Persulfidverbindungen von Aldehyden mit Hydrodisulfid und

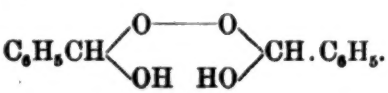
---

[1]) Schweiz. Wochenschr. für Chemie u. Pharmacie **46**, 436 (1908); Chem. Centr. **1908**, II, S. 588.

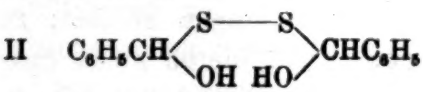
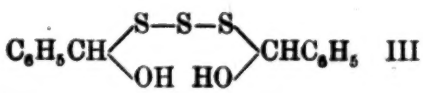
[2]) In der Dissertation von Vuilleumier (Lausanne 1909) ist statt dieser Formel die Zusammensetzung $(C_9H_8O)_2.H_2S_6$ angegeben.

zu eben solchen mit Hydrotrisulfid, $(R.CHO)_2H_2S_2$ und $(R.CHO)_2H_2S_3$.

In der historischen Einleitung zu unseren ersten Abhandlungen wurde erwähnt, daß das Wasserstoffpersulfid 40 Jahre älter ist, als das Wasserstoffperoxyd. Die Analogie zu dem letzteren spielt bei den späteren Untersuchungen des Persulfids eine erhebliche Rolle. Nun hat Nef[1]) bei der Einwirkung von reinem Wasserstoffsuperoxyd auf Benzaldehyd einen sehr subtil zu behandelnden Körper erhalten, den er Diphenylformalhyperoxydhydrat nannte, und welchem er nachstehende Konstitution I gibt:

I 

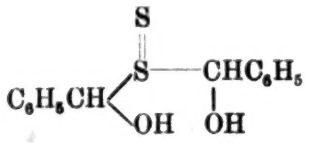
Diesen Körper belegten Baeyer und Villiger bei Aufstellung ihrer Nomenklatur der Superoxyde[2]) mit dem Namen Dibenzalperoxydhydrat. Unsere Additionsverbindungen der Aldehyde mit Persulfiden sind Analoga dieser Wasserstoffperoxydderivate. Der Baeyer-Villigerschen Nomenklatur folgend, bezeichnen wir daher die Verbindungen von Benzaldehyd mit H_2S_2 und H_2S_3 als Dibenzaldisulfidhydrat, bzw. Dibenzaltrisulfidhydrat. Für die Verbindungen mit den anderen Aldehyden wählen wir die entsprechenden Namen. Auch für die Formulierung lassen wir vorerst die Analogie zu der Nefschen Formel gelten. Es wäre demnach Dibenzaldisulfidhydrat nach II, Dibenzaltrisulfidhydrat nach III zu formulieren:

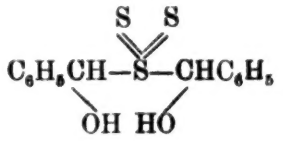
II   III

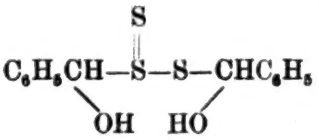
Immerhin wären auch Formeln nicht ganz außer Berücksichtigung zu lassen, welche Schwefel in vier- und sechswertiger Form gebunden zeigen, z. B. IV, V und VI. (Doch spricht u. a. die rein weiße Farbe aller dieser Verbindungen in festem Zustand dagegen.)

---

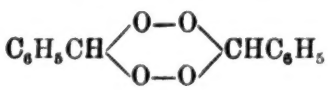
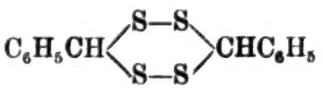
[1]) Ann. Chem. **298**, 292 (1897).
[2]) Ber. **33**, 2479 (1900).

IV 

V 

VI 

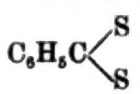
Eine zweite Peroxydverbindung des Benzaldehyds erhielten Baeyer und Villiger, als sie Benzaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Schwefelsäure auf einander wirken ließen. Die von ihnen als Dibenzalperoxyd bezeichnete, kristallinische Verbindung hat die ringförmige Konstitution VII. Diesem Körper entspricht in der Darstellung das

VII  VIII 

aus Benzaldehyd und Hydrodisulfid in Gegenwart von Kondensationsmitteln erhaltene harzartige Zwischenprodukt. Wir haben es nicht in kristallisiertem Zustand isolieren können, die Analyse des tunlichst gereinigten amorphen Körpers ergab jedoch Zahlen, welche annähernd auf eine Formel $C_{14}H_{12}S_4$ eines Dibenzaltetrasulfids (VIII) stimmen. Noch aus einem zweiten Grund ergibt sich die Wahrscheinlichkeit dieser Formel. Wir haben oben (S. 473) angegeben, daß, wenn man das harzartige Zwischenprodukt mit alkoholischem Kali schüttelt, Dithiobenzoesäure entsteht.

$$C_6H_5CHO + H_2S_x \longrightarrow \text{Harz} + KOH \longrightarrow C_6H_5CS.SH.$$

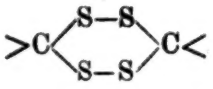
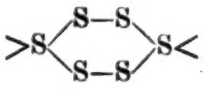
Damit diese Reaktion gedeutet werden kann, muß man annehmen, daß im Molekül des Zwischenprodukts die Gruppierung



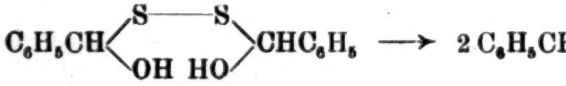
vorhanden sein muß. Da nun die Ausbeute an Dithiosäure über 50 % der Theorie beträgt, auf den angewandten Aldehyd berechnet, so ist ohne weiteres anzunehmen, daß im Molekül des harzartigen Zwischenprodukts der gesamte Aldehydrest in dieser Gruppierung oder einer polymeren davon vorhanden ist. Für das Dimere dieser Gruppe aber ergibt sich die Formel

eines Dibenzaltetrasulfids (VIII), d. h. des Schwefelanalogons des Dibenzalperoxyds von Baeyer und Villiger.

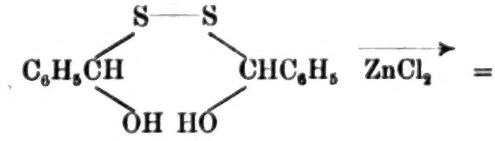
Die Analogie von Schwefel und Sauerstoff zeigt sich also auch bei diesem Dibenzaltetrasulfid. Es dürfte der erste Vertreter einer Gruppe von Verbindungen sein, welche in einem Ring auf 2 Kohlenstoffatome 4 Atome Schwefel in dieser symmetrischen Anordnung enthalten (vergl. IX). Vielleicht ist so der Weg gegeben, der Sulfoxylgruppe —SO— statt der Carbonylgruppe —CO— durch geeignete Kondensation mit Hydropersulfiden zu Ringsystemen zu gelangen, welche, wie die Formel (X) zeigt, nur aus Schwefelatomen bestehen.

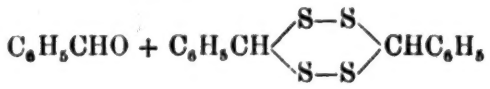
IX  X 

Als eine der charakteristischen Reaktionen der Additionsverbindungen von Aldehyden und reinen Hydropersulfiden haben wir erwähnt, daß sie sich beim Erwärmen leicht in die Komponenten zersetzen, z. B. zerfällt Dibenzaldisulfidhydrat in folgender Weise:

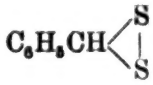


Nimmt man das Erhitzen jedoch in Gegenwart von Chlorzink vor, so lenkt die kondensierende Wirkung des letzteren die Zersetzung nach einer anderen Richtung hin. Der Geruch nach H_2S_2, bzw. dessen Zersetzungsprodukt H_2S, bleibt vollständig aus, dagegen ist Geruch nach Benzaldehyd zu bemerken, und aus dem kristallisierten Körper bildet sich allmählich eine harzartige, klebrige Masse. Während das Ausgangsmaterial, die Aldehydadditionsverbindung, mit alkoholischem Kali nur Kaliumpolysulfid und die Reaktionsprodukte des Benzaldehyds mit alkoholischem Kali liefert (vergl. S. 478), gibt die nun mit Chlorzink gebildete klebrige Masse beim Schütteln mit alkoholischem Kali glatt Dithiobenzoesäure. Es muß daher durch das Erhitzen mit Chlorzink eine Abspaltung von Benzaldehyd und gleichzeitig eine Kondensation zu einer für die Bildung der Dithiobenzoesäure günstigeren Konstellation, also ein Ringschluß zum Dibenzaltetrasulfid eingetreten sein.

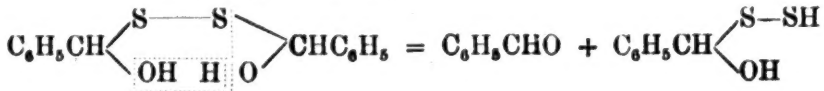


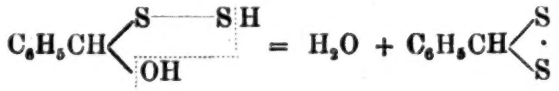


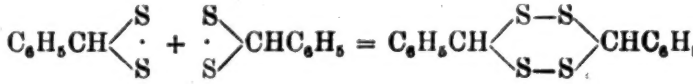
Man kann die Bildung des Zwischenprodukts auch wieder so annehmen, daß sich unter Wasserabspaltung der Rest



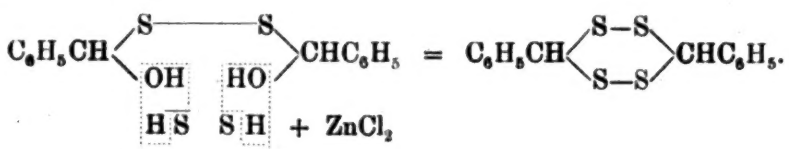
bildet, welcher sich dann polymerisiert:





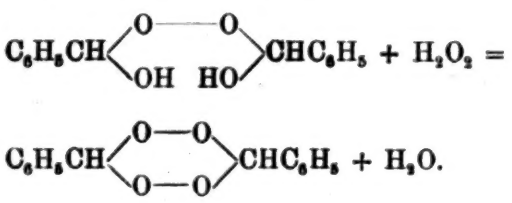


Man kann die Überführung der offenen in die cyklischen Verbindungen aber nicht nur durch Erhitzen mit Chlorzink bewerkstelligen, d. h. durch Abspaltung des überschüssigen Moleküls Benzaldehyd, sondern auch umgekehrt durch Zufuhr von neuem Wasserstoffpersulfid. Schüttelt man die offene Additionsverbindung nämlich mit Wasserstoffpersulfid und Chlorzink in der Kälte, so verschwinden die Kristalle, es bilden sich klebrige, harzartige Kügelchen, welche nun wieder die charakteristische Reaktion für die ringförmigen Verbindungen zeigen: sie geben mit alkoholischem Kali glatt Dithiobenzoesäure. In diesem Fall läßt sich die Umwandlung folgendermaßen formulieren:



Nun haben Baeyer und Villiger vermutet, daß die Bildung ihres Dibenzaldiperoxyds aus Benzaldehyd, Wasserstoff-

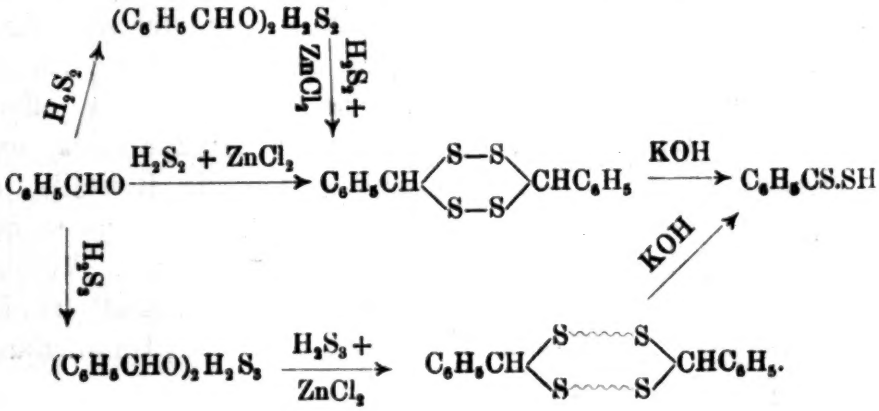
superoxyd und Schwefelsäure über das Nefsche Dibenzalperoxydhydrat erfolgte, daß es also bei dem offenen Dibenzalperoxydhydrat die weitere Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Schwefelsäure sei, welche den Ringschluß zu ihrem Dibenzaldiperoxyd herbeiführe:



Diese Vermutung von Baeyer und Villiger haben wir also für die Schwefelreihe experimentell beweisen können.

Die Benzaldehydtrisulfidverbindung verhält sich gleichartig. Von neuem ergibt sich also deutlich die Analogie der chemischen Wirksamkeit von Wasserstoffperoxyd und -persulfid.

Kurz zusammengefaßt läßt sich das Resultat unserer Untersuchungen durch folgendes Schema wiedergeben:



Etwas abweichend von den anderen Aldehyden scheint sich Zimtaldehyd, $C_6H_5.CH:CH.CHO$, gegenüber Wasserstoffpersulfiden zu verhalten. Er reagiert komplizierter mit ihnen, liefert bei der Kondensation aber auch ein harzartiges Zwischenprodukt. Wir konnten von diesem zu einem schön kristallisierten Methylester gelangen, welcher nach der Analyse aber nicht der erwartete Methylester der Dithiozimtsäure, $C_6H_5.CH:CH.CS.SCH_3$, war. Er enthielt zwei Schwefelatome mehr, welche sich vermutlich an der Doppelbindung angelagert haben, allerdings in einer Form, welche wir noch nicht präzis ausdrücken können. Der Körper reagiert noch mit Brom, ohne Bromwasserstoff zu entwickeln. Wir erteilen ihm vorläufig die Formel:

$$C_6H_5.\overset{S}{\overset{\|}{C}}.\overset{S}{\overset{\|}{C}}.CS.SCH_3$$

Auch an Styrol, $C_6H_5.CH:CH_2$, lagert sich Schwefel an. Der entstandene Körper addiert nicht mehr Brom. Demnach scheint man in Wasserstoffpersulfid — wieder in Analogie zum Wasserstoffperoxyd — ein Mittel an der Hand zu haben, um an ungesättigte Bindungen Schwefel anzulagern. Im Zusammenhang damit steht wohl eine Eigenschaft desselben, welche es vielleicht auch für die Technik wertvoll erscheinen läßt: Es wirkt auf Kautschuk kräftig vulkanisierend.

Die beiden folgenden Abhandlungen bilden den experimentellen Teil zu dieser ersten. Der erste Teil der Versuche wurde im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München, der größere Teil im Chemischen Institut der Universität Berlin durchgeführt. Sie sind seit etwa einem Jahr beendet.

Für das uns gezeigte freundliche Entgegenkommen erlauben wir uns, Seiner Exzellenz Hrn. Wirklichen Geheimen Rat E. Fischer, den HHrn. Geh. Rat Gabriel und Prof. Pschorr in Berlin, sowie Hrn. Prof. Rohde in München unseren ergebensten Dank auszusprechen.

II. Über Dithiosäuren (Carbithiosäuren);[1])

von

Fritz Höhn und **Ignaz Bloch.**

Kondensation von Benzaldehyd mit Wasserstoffpersulfid.

Zur Zeit der Ausführung dieser Versuche war die Darstellung von reinem Hydrodisulfid und Hydrotrisulfid noch nicht möglich, und es kam ausschließlich das in der I. Mitteilung beschriebene „rohe Wasserstoffpersulfid" zur Verwendung. Spätere Versuche ergaben, daß die reinen Verbindungen H_2S_2 und H_2S_3 die gleichen Produkte liefern; nur ist die Reaktion heftiger, besonders bei Hydrodisulfid.

Setzt man gepulvertes Zinkchlorid zu einer Mischung von Benzaldehyd und Wasserstoffpersulfid, so tritt kräftige Erwärmung ein; das Zinkchlorid verwandelt sich in eine rosafarbene Paste, über der sich eine zähe, blaß bräunlichgelbe Masse befindet. Letztere ist das eigentliche Reaktionsprodukt; die rosafarbene Masse entsteht auch aus Benzaldehyd allein mit Zinkchlorid und ist allem Anschein nach ein hochmolekulares Kondensationsprodukt desselben.

Es wurde in folgender Weise verfahren: 100 ccm Wasserstoffpersulfid (ca. 168 g) wurden in 400 ccm Benzol gelöst, 100 g gepulvertes Zinkchlorid eingetragen und unter kräftigem Umschütteln 106 g Benzaldehyd in Portionen von etwa 20 ccm zugegeben. Die nach jedesmaliger Zugabe von Benzaldehyd auftretende Erwärmung wurde durch Wasserkühlung gemäßigt. Nach einstündigem Stehen der Mischung unter öfterem Durchschütteln wurden noch 50 g Zinkchlorid zugegeben, die nur noch schwache Erwärmung hervorriefen. Nach 12 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur zeigte sich an Stelle des Zinkchlorids eine hellrosa Paste, darüber eine zähflüssige, trüb gelbe

[1]) Über den theoretischen Teil dieser Abhandlung vgl. die vorstehende Mitteilung. Vergl. ferner die Dissertation von F. Höhn, München, 1908.

Masse, die sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad vermehrte. Die oben befindliche Benzollösung war klar bernsteingelb. Es wurde ca. 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt, dann etwas heißes Wasser zugegeben und ca. 3 Stunden lang mit Wasserdampf behandelt. Zurück blieb ein zähflüssiges, orangebraunes, dem Kolophonium ähnliches Harz, welches beim Eingießen in kaltes Wasser amorph und glasig erstarrte. Destilliert man nicht lange genug, so bleibt das Harz beim Abkühlen zäh, zu glänzenden Fäden ausziehbar, und ist schwieriger zu verarbeiten. Ausbeute: 250 g Harz.

Das Kondensationsprodukt ist geruchlos; beim Kochen mit Wasser, worin es völlig unlöslich ist, tritt schwacher Benzaldehydgeruch auf. Es schmilzt nach langsamem Erweichen bei 80°—90° und zersetzt sich von ca. 120° ab unter Gasentwicklung. Bei höherem Erhitzen entwickelt es unangenehm stechend riechende Dämpfe und verbrennt mit rußender Flamme unter starker Schwefeldioxydentwicklung. In Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther, Aceton ist es sehr wenig löslich, besser löslich in Benzol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Ziemlich gut löst heißes Nitrobenzol unter Dunkelfärbung, ebenso heißes Anilin unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Aus keinem Lösungsmittel gelingt die Ausscheidung eines kristallisierbaren Produkts. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nur langsam ein; beim Erwärmen auf 100° erfolgt Schwefeldioxydentwicklung unter schwacher Gelbfärbung der Säure. In wäßriger Kalilauge ist das Harz auch beim Kochen unlöslich. Von alkoholischem Kali wird es in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher fast völlig mit intensiv braunoranger Farbe gelöst.

Ein verhältnismäßig reines Produkt wurde später durch Kondensation von reinem Hydrodisulfid, H_2S_2, mit Benzaldehyd erhalten. In eine mit Salzsäuregas gesättigte Lösung von 9 ccm Hydrodisulfid in 20 ccm Benzol wurden unter Eiskühlung 5 ccm frisch destillierter Benzaldehyd eingetragen. Dabei färbte sich die Flüssigkeit sofort braun und schied unter Wiederaufhellung die Additionsverbindung von Hydrodisulfid und Benzaldehyd (vgl. S. 477) ab, die beim Einleiten von Salzsäuregas wieder in Lösung ging. Die entstandene blaßgelbe, durch ausgeschiedenes Wasser getrübte Lösung wurde mit Benzol ver-

dünnt und zur Entfernung des überschüssigen Hydrodisulfids mehrere Male mit ca. 10 prozent. wäßriger Kalilauge geschüttelt. Beim Eindampfen der getrockneten Benzollösung auf dem Wasserbad hinterblieb ein durchsichtiges, schwach himbeerrotes, sehr zähes Öl, das wiederholt mit Methylalkohol, worin es fast unlöslich ist, ausgekocht und bei 60° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Das erkaltete Produkt ist eine blaß bräunlichrote, durchsichtige glasige Masse, zerrieben ein blaß rosafarbenes Pulver, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, langsam löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

I. 0,2278 g gaben 0,4648 g CO_2 und 0,0787 g H_2O.
II. 0,3634 g gaben 1,0439 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}S_4$ (308,38)[1]	Gefunden: I	II
C	54,48	55,62	— %
H	3,93	3,86	— „
S	41,60	—	39,43 „.

Bei längerem Stehen der konzentrierten Benzollösung schieden sich sehr geringe Mengen farbloser Nädelchen, anscheinend Trithiobenzaldehyd, aus. Auf einen geringen Gehalt an Thioaldehyd deutet auch das Analysenresultat.

Verarbeitung des Kondensationsproduktes.

Das fein gepulverte Harz wurde 2 Stunden lang mit der dreifachen Gewichtsmenge gesättigten alkoholischen Kalis geschüttelt, wobei unter anfänglicher Erwärmung eine trübe, intensiv braunrote Lösung entstand, die durch Asbest gesaugt wurde. Der mit Alkohol wiederholt nachgewaschene Rückstand bestand zum größeren Teil aus Schwefel, enthielt aber auch Thiosulfat und Polysulfid.

Die Isolierung der Dithiobenzoesäure aus dem alkoholisch-alkalischen Filtrat gelingt am besten in Form des Bleisalzes. Wir verfuhren dabei nach zwei Methoden:

A. Durch direkte Umsetzung.

In die Lösung wird Kohlensäure eingeleitet, wobei sie unter Schwefelwasserstoffentwicklung durch massenhaft ab-

[1]) Über die Konstitutionsformel dieser cyklischen Verbindung vgl. die vorhergehende Abhandlung, S. 481.

geschiedenes Monokalium- und Kaliumäthylcarbonat breiig wird. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol nach, destilliert aus dem Filtrat den größten Teil des Alkohols im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbad ab und verdünnt mit Wasser. Fügt man dann zu der Lösung unter gutem Umschütteln tropfenweise Bleiacetatlösung, so entsteht anfänglich ein schwarzer Niederschlag von Bleisulfid; bei vorsichtigem weiterem Zusatz von Bleilösung entsteht bald ein roter Niederschlag von Bleidithiobenzoat. Ist dieser Punkt erreicht, so saugt man das mit etwas Dithiobenzoat vermischte Bleisulfid ab und gibt zum Filtrat überschüssige Bleilösung, wobei sich das Bleisalz, vermischt mit etwas Bleicarbonat, als schön mennigroter Niederschlag abscheidet. Man saugt ab, entfernt das Bleicarbonat mit Essigsäure und wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther nach.

B. Über die freie Säure.

Man destilliert aus dem alkoholisch-alkalischen Filtrat den größten Teil des Alkohols auf dem Wasserbad ab, verdünnt mit Wasser und versetzt die Flüssigkeit in einem großen Scheidetrichter zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs mit wäßriger, schwefliger Säure; dabei scheidet sich auch ein Teil der Dithiobenzoesäure in Form einer lilafarbigen Trübung aus. Setzt man dann verdünnte Salzsäure zu, so fällt die gesamte Dithiosäure als schweres, dunkelviolettrotes Öl zu Boden, und die überstehende Flüssigkeit erscheint nach kurzer Zeit klar und farblos. Man läßt dann die Säure in Benzol laufen, gießt die dunkelrote Lösung von etwas abgeschiedenem (in der Säure gelöst gewesenem) Schwefel ab und schüttelt mit einer aus Bleiacetatlösung und überschüssiger Kalilauge dargestellten alkalischen Bleilösung. Es scheidet sich sofort das mennigrote Bleidithiobenzoat aus, welches abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Die abgesaugte Benzollösung ist noch braun gefärbt, scheidet aber bei weiterem Schütteln mit alkalischer Bleilösung kein Bleisalz mehr ab. Bei der Destillation mit Wasserdampf hinterläßt sie eine klebrige, braune Masse, wahrscheinlich ein Verharzungsprodukt der freien Säure.

Methode B ist etwas komplizierter als Methode A, liefert

aber direkt ein fast chemisch reines Produkt. Die Ausbeute an Bleisalz beträgt in beiden Fällen 70—75% der Theorie, auf Benzaldehyd berechnet.

Phenylcarbithiosaures Blei, $Pb(CS_2.C_6H_5)_2$.

Der mennigrote, mit Alkohol und Äther gewaschene Niederschlag zeigt nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure eine bräunlich rote Farbe. Er ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol und Äther, besser löslich in siedendem Benzol, noch besser in siedendem Xylol; dabei erfolgt geringe Zersetzung unter Bildung von Bleisulfid. Aus der Xylollösung scheidet sich das Salz beim Erkalten in glänzenden, roten Nädelchen aus. Bei ca. 200° schmilzt das Salz zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen stechend riechende Dämpfe entwickelt und mit rußender Flamme brennt. Beim Kochen mit Wasser, verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure verändert es sich nicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe, die beim Erwärmen über Rotbraun in Braun übergeht. Kalte, verdünnte Salpetersäure wirkt nicht ein; mit siedender, verdünnter oder kalter, konzentrierter Salpetersäure erfolgt lebhafte Reaktion unter Schwefelabscheidung. Beim Schütteln mit Schwefelwasserstoffwasser verändert es sich nicht; dagegen erfolgt mit Alkalisulfidlösungen momentan Umsetzung zu Bleisulfid und Alkaliphenylcarbithionat. Diese Reaktion ist der beste Weg, um vom Bleisalz zu anderen Derivaten der Phenylcarbithiosäure zu gelangen.

Zur Analyse wurde das Bleisalz zweimal aus Xylol umkristallisiert und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Bleibestimmung erfolgte durch vorsichtiges Veraschen im Porzollantiegel, wiederholtes Abrauchen des Rückstandes mit konzentrierter Salpetersäure und schließlich Schwefelsäure.

I. 0,4181 g gaben 0,5045 g CO_2 und 0,0873 g H_2O.
II. 0,3206 g gaben 0,1907 g $PbSO_4$.

	Berechnet für $Pb.C_{14}H_{10}S_4$: (Mol.-Gew. 513,46)	Gefunden: I.	II.
C	32,71	32,89	— %
H	1,96	2,34	— „
Pb	40,32	—	40,61 „.

Weitere Salze der Phenylcarbithiosäure.

Kaliumsalz: Zur Darstellung wurden 20 g Bleisalz mit einer zur völligen Umsetzung nicht ausreichenden wäßrigen Lösung von 4 g (theoretisch nötig 4,6 g) reinem Kaliumsulfid einige Zeit lang geschüttelt und von dem Bleisulfid abgesaugt. Das Filtrat ist rotstichig orangebraun. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad erfolgt teilweise Verharzung; es hinterbleibt eine orangebraune, glänzende Haut, die sich in Wasser nur teilweise mit orangebrauner Farbe löst. Ebenso ist der Abdampfrückstand in Alkohol und Äther zum Teil löslich. Mit Bleiacetatlösung entsteht daraus ein sehr reines Bleisalz.

0,5802 g gaben 0,3432 g $PbSO_4$.

	Berechnet für $Pb.C_{14}H_{10}S_4$:	Gefunden:
Pb	40,32	40,40 %.

Die Haltbarkeit der wäßrigen Kaliumsalzlösung ist ziemlich gut. Nach zweimonatlichem Stehen in gut verschlossenem Gefäß gab eine Lösung mit Bleiacetat noch einen rein mennigroten Niederschlag; erst nach 5 Monaten war sie völlig zersetzt und unter Schwefelabscheidung farblos geworden. — Das Natriumsalz ist in Darstellung und Eigenschaften dem Kaliumsalz völlig analog. — Die Darstellung der übrigen Phenylcarbithionate erfolgt am besten durch Umsetzen der Kaliumsalzlösung mit Metallsalzlösungen.

Mit Lösungen von Baryum-, Strontium-, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat gibt die Kalisalzlösung keinen Niederschlag. Das **Zinksalz** entsteht mit Zinkchloridlösung als ockergelber Niederschlag. Es ist löslich in Alkohol und Benzol und kristallisiert aus letzterem in gelben Nädelchen. Mit Manganchlorid entsteht ein schmutzig brauner, mit Nickelchlorid ein blauschwarzer, mit Kobaltchlorid ein schwarzbrauner, mit Kupfersulfat ein braunschwarzer, mit Stannochlorid ein mattbräunlicher, mit Antimontrichlorid ein mattorangegelber, mil Wismutnitrat ein gelboranger Niederschlag. Die Niederschläge mit Ferro- und Ferrichlorid sind dunkelgrün und lösen sich in Äther leicht mit sehr schön smaragdgrüner Farbe. Das **Quecksilbersalz** ist ein schmutzig ockergelber Niederschlag und kristallisiert aus Alkohol in gelbbraunen

Blättchen, aus Benzol in glänzenden braunen Nadeln und Blättchen.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde eine aus 37 g Bleisalz und 7,5 g Kaliumsulfid dargestellte Kaliumsalzlösung mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt (bei Anwendung der sauer reagierenden Silbernitratlösung fällt immer etwas freie Säure mit). Das als schokoladebrauner Niederschlag ausfallende Salz ist nicht sehr beständig. Es riecht in feuchtem Zustand nach Benzaldehyd, ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in Äther und zersetzt sich beim Erwärmen mit organischem Lösungsmittel unter Bildung von Silbersulfid.

Phenylcarbithiosäure, $C_6H_5.CS.SH$.

Die Lösungen der Alkalisalze werden bei Zusatz von kalter, verdünnter Salzsäure milchig rosa und scheiden dann die freie Säure als dunkelviolettrotes, schweres Öl ab. Die Säure verharzt an der Luft sehr rasch zu einem mißfarbig braunvioletten, in Alkali unlöslichen Körper, und ist deshalb nicht gut analysierbar. Ihr Geruch ist unangenehm stechend schweflig. Von organischen Lösungsmitteln wird sie sehr leicht aufgenommen; charakteristisch ist die schön karminrote Farbe der ätherischen Lösung.

Die Phenylcarbithiosäure ist eine ziemlich starke Säure und wird durch Essigsäure nicht vollständig aus ihren Salzen frei gemacht, wie folgender Versuch zeigt: Versetzt man eine mit Äther überschichtete Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure und schüttelt um, so wird die ganze Säure violettrot vom Äther aufgenommen, die untere Schicht erscheint völlig klar und farblos; verwendet man aber statt der Salzsäure Essigsäure, so bleibt die untere Schicht mißfarbig orangebraun. Umgekehrt färbt sich eine Natriumacetatlösung beim Schütteln mit der ätherischen Lösung der Säure orangebraun.

In Anilin löst sich die Säure mit rotgelber, beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoffentwicklung in hellgelb übergehender Farbe. Bei Zusatz von Alkohol fällt ein rötlichbraunes, nicht kristallisierbares Harz aus.

Es wurde noch versucht, durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine durch längeres Stehen mit wasserfreiem

Natriumsulfat getrocknete Lösung der Säure in Benzol reines Ammoniumsalz darzustellen; dabei entstanden jedoch nur harzige, braune Produkte.

Methylester, $C_6H_5.CS_2.CH_3$.

Geringe Mengen des Bleisalzes lassen sich durch Erwärmen mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Dimethylsulfat direkt in den Methylester überführen. Bei Anwendung von mehr Bleisalz tritt jedoch nur partielle Umsetzung ein.

Zur Darstellung des Methylesters wurden 31 g Bleisalz mit einer Lösung von 6,5 g Kaliumsulfid umgesetzt, zu der entstandenen Kaliumsalzlösung 5 ccm 15 prozent. Kalilauge, dann 15 g Dimethylsulfat gegeben und umgeschüttelt; fast momentan erfolgte Entfärbung und Abscheidung eines roten, schweren Öles. Die Mischung wurde noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbad unter öfterem Umschütteln erwärmt und dann mit Wasserdampf destilliert, wobei das rote Öl langsam, aber vollständig überging. Das Wasserdampfdestillat wurde in Äther aufgenommen, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum rektifiziert. Es ging bei 22 mm Druck bei 152°—155°, bei nochmaliger Destillation bei 154° bis 157° über.

Der Methylester bildet eine schön rote, klar durchsichtige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit. Der Geruch ist eigentümlich unangenehm, nebenbei etwas gewürzhaft. Bei gewöhnlichem Druck siedet der Ester bei 275°—280° unter teilweiser Zersetzung. Mit Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin usw. ist er in allen Verhältnissen mischbar. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit trübgelber Farbe. Durch heißes Wasser wird er nicht verändert, auch nicht durch längeres Kochen mit wäßrigem Kaliumhydroxyd. Alkoholisches Kali verseift in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch; dabei tritt penetranter Mercaptangeruch auf. Beim Stehen an der Luft nimmt der Ester Sauerstoff auf, ohne jedoch zu verharzen; im zugeschmolzenen Glasrohr ist er anscheinend unbegrenzt haltbar.

Bei einigen Versuchen zur Schwefelbestimmung durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure im Rohr fanden wir regelmäßig nur etwas über die Hälfte des theoretisch enthaltenen Schwefels.

0,1915 g gaben 0,2708 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_8H_8S_2$:	Gefunden:
S	38,13	19,42 %.

Dies rührt jedenfalls davon her, daß die Methylgruppe mit dem daran sitzenden Schwefel bei der Oxydation in Methansulfosäure übergeht, die durch konzentrierte Salpetersäure nur sehr schwierig zerstörbar und durch Baryumchlorid nicht fällbar ist.[1])

Die Bestimmung wurde dann in der Weise ausgeführt, daß die durch Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr erhaltene Lösung mit Soda neutralisiert, in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand mit überschüssigem Natriumcarbonat und Natriumnitrat geschmolzen wurde; dann wurde so lange mit Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, bis der Chlorgeruch verschwunden war und die verdünnte Lösung mit Baryumchlorid gefällt.

Die Verbrennung ergab, wahrscheinlich wegen der Sauerstoffaufnahme aus der Luft, zu niedrige Werte für C und H.

I. 0,2579 g gaben 0,7242 g $BaSO_4$.
II. 0,4087 g gaben 0,8431 g CO_2 und 0,1650 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_8S_2$ (168,20):	Gefunden: I.	II.
C	57,08	—	56,25 %
H	4,79	—	4,53 „
S	38,13	38,54	— „.

Äthylester, $C_6H_5.CS_2.C_2H_5$.

Das Bleisalz der Phenylcarbithiosäure setzt sich bei längerem Erwärmen mit Äthyljodid und Alkohol nur unvollständig um. — Zur Darstellung des Äthylesters wurden 14,5 g Silbersalz mit 20 g Äthyljodid und 50 g Alkohol 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, wobei eine übelriechende rote Lösung und ein schwarzer, zum Teil kristallinischer Niederschlag entstand. Aus der filtrierten Lösung wurde der Alkohol und ein Teil des Jodäthyls im Wasserstoffstrom abdestilliert und das zurückbleibende rote Öl mit Wasserdampf destilliert. Das rote Wasserdampfdestillat wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und schließlich wurden Äther und noch vorhandenes Äthyljodid im Wasserstoffstrom abdestilliert. Der zurückbleibende Ester ging unter 13 mm Druck bei 158°—162°, bei 19 mm bei 165°—168°

[1]) Über ähnliche Fälle vgl. Obermeier, Ber. 20, 2928; Gabriel, Ber. 22, 1154, Fußnote; Gabriel, Leupold, Ber. 31, 2651, Fußnote; Schneider, Ann. Chem. 375, 210, 213 (1910).

über. — In seinen Eigenschaften gleicht der Äthylester, abgesehen von der etwas geringeren Flüchtigkeit mit Wasserdampf, dem Methylester.

Die Schwefelbestimmung wurde wie beim Methylester durchgeführt.

I. 0,3017 g gaben 0,6526 g CO_2 und 0,1386 g H_2O.
II. 0,1306 g gaben 0,3407 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_9H_{10}S_2$ (182,22):	Gefunden: I.	II.
C	59,27	59,00	— %
H	5,53	5,14	— „
S	35,20	—	35,83 „.

Kondensation von Salicylaldehyd mit Wasserstoffpersulfid.

Viel weniger glatt als bei Benzaldehyd erfolgt die Kondensation des Salicylaldehyds mit Wasserstoffpersulfid. Die Reaktion ist weniger lebhaft und ergibt größere Mengen von harzigen, durch alkoholisches Kali nicht in der gewünschten Richtung aufspaltbaren Nebenprodukten.

Bei der Kondensation mittels Chlorzink entsteht ein rotes, stark zinkhaltiges Harz. Zweckmäßig verwendet man daher gasförmigen Chlorwasserstoff. Man löst 100 ccm rohes Wasserstoffpersulfid in 300 ccm Benzol, gibt 50 g Salicylaldehyd zu, leitet unter Schütteln Salzsäuregas ein, gibt nach Aufhören der schwachen Erwärmung nochmals 50 g Salicylaldehyd zu, leitet noch ca. zwei Stunden lang Salzsäure ein und läßt zwölf Stunden lang in einer Salzsäure-Atmosphäre stehen. Nach dieser Zeit hat sich neben Wasser eine gelbliche Masse abgeschieden; man destilliert das Benzol mit Wasserdampf ab, wobei ein schwach bräunlich-gelbes, durchscheinendes Harz zurückbleibt. Das Harz wird gepulvert und mit dem gleichen Gewicht gesättigten, alkoholischen Kalis 6 Stunden lang geschüttelt, wobei unter anfänglicher Erwärmung eine trübe, tief bräunlich orangerote Lösung entsteht. Beim Absaugen und Nachwaschen mit Alkohol hinterbleibt ein schwach creme gefärbtes Pulver, das aus Thiosulfat, Polysulfid, Schwefel und einem in Sodalösung unlöslichen, in Ätzalkalien löslichen und aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder fällbaren Harz besteht. — Das alkoholisch-alkalische Filtrat wurde stark mit

Wasser verdünnt, wobei beträchtliche Mengen eines dicken, hell bräunlich orange gefärbten Öles ausfielen. Das Öl ist stark schwefelhaltig, steht aber anscheinend in keiner näheren Beziehung zu der gesuchten Carbithiosäure. — Aus der vom Öl abgegossenen, orangefarbigen Lösung fällt beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure unter Eiskühlung die freie o-Oxyphenylcarbithiosäure teils in gelben Nädelchen, teils als bald erstarrendes, dunkles Öl aus; sie wurde nach rascher Filtration in verdünnter Kalilauge gelöst und in das Bleisalz übergeführt.

Ein haltbares, sehr reines Bleisalz erhält man auf folgende Weise: Man leitet in die alkoholisch-alkalische, filtrierte Aufschlußlösung so lange Kohlensäure ein, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Dabei scheiden sich große Mengen eines anfangs gallertigen, aber bald pulverig werdenden Niederschlags ab (Kaliumäthylcarbonat), von dem man nötigenfalls wiederholt absaugt. Ist die Lösung frei von Schwefelwasserstoff (schließlich scheidet sich infolge Zersetzung der Polysulfide durch Kohlensäure auch etwas Schwefel ab), so filtriert man, verdünnt stark mit Wasser, gießt nach längerem Stehen von dem ausgefallenen, dicken Öl (s. o.) ab, und versetzt mit Bleiacetatlösung. Das Bleisalz fällt als hell bräunlich orangegelber, gut filtrierbarer Niederschlag aus; man gibt bis zur stark sauren Reaktion Essigsäure zu, saugt ab und mischt mit Alkohol, bis die alkoholische Waschflüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser kein Öl mehr abscheidet. Getrocknet erscheint das Salz hell gelbbraun.

Blei-o-oxyphenylcarbithionat, $Pb[S_2C.C_6H_4.OH]_2$.

Das Bleisalz der geschwefelten Salicylsäure ist bedeutend unbeständiger als das der Dithiobenzoesäure. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt es sich vollständig. Verdünnte Alkalien nehmen es ziemlich leicht mit gelber Farbe auf; doch scheiden die Lösungen beim Stehen in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch Bleisulfid ab. In warmem Alkohol und Chloroform ist es unter teilweiser Zersetzung etwas löslich, die Lösungen scheiden beim Abkühlen sehr geringe Mengen bräunlicher Nädelchen ab. Besser ist die Löslichkeit in heißem Benzol, noch besser in siedendem Xylol; bei letzterem ist

allerdings auch die Zersetzung am stärksten. Aus Benzol kristallisiert es in orangegelben, aus Xylol in etwas dunkler gefärbten und kleineren Nädelchen. Zur Gewinnung von nicht ganz 1 g des reinen Produktes mußten über 100 g Rohbleisalz in kleinen Portionen aus Xylol umkristallisiert werden.

Zur Analyse wurden die gepulverten Kriställchen im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht.

I. 0,2776 g gaben 0,3215 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.
II. 0,1817 g gaben 0,1025 g $PbSO_4$.

	Berechnet für $PbC_{14}H_{10}O_2S_4$ (545,46):	Gefunden: I.	II.
C	30,80	31,59	— %
H	1,85	2,02	— „
Pb	37,97	—	38,52 „ .

Für die Schwefelbestimmung in organischen, bleihaltigen Substanzen hat Mulder[1]) Oxydation der Substanz im Tiegel mit Salpetersäure, Ammoniumnitrat und einer gewogenen Menge Bleinitrat und Verglühen zu einem Gemisch von Bleioxyd und Bleisulfat vorgeschlagen. Die an sich wenig zuverlässig erscheinende Methode ist hier nicht anwendbar, da die mit Salpetersäure entstehenden Nitrokörper bei höherem Erhitzen mit dem Bleinitrat sehr heftig reagieren.

Auf den Rat des Hrn. Prof. A. Rosenheim versuchten wir dann, den Schwefel im Blei-o-oxyphenylcarbithionat durch Erhitzen im Chlorstrom zu bestimmen. Zur Anwendung gelangte der von Schaefer[2]) beschriebene Apparat.

Der im Schiffchen verbliebene Rückstand, sowie die mit in das erste Peligot-Rohr destillierten organischen Chlorierungsprodukte erwiesen sich als schwefelfrei.

0,2021 g gaben 0,3537 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	23,52	24,05 %.

Die Bestimmung des Schwefels durch Erhitzen im Chlorstrom dürfte für die Analyse organischer Bleisalze allgemein verwendbar sein und vielleicht auch bei Substanzen, die sich nach der Methode von Carius schwer zersetzen lassen, gute Dienste leisten. Der Rückstand und die event. entstehenden organischen Destillationsprodukte sind dabei stets auf Schwefelgehalt zu prüfen.

Das einmal aus Xylol umkristallisierte Blei-o-oxyphenylcarbithionat ist, wie die Analyse zeigt, noch nicht völlig rein.

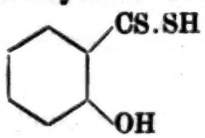
[1]) Dies. Journ. **106**, 444 (1869).
[2]) Z. analyt. Chem. **45**, 145 (1906).

Doch erscheint eine weitere Reinigung auf diesem Wege wegen der großen Zersetzlichkeit bei höherer Temperatur ausgeschlossen.

Durch Schütteln des Bleisalzes mit einer zur völligen Umsetzung nicht genügenden wäßrigen Lösung von reinem Kaliumsulfid erhält man eine reine, bräunlich orangefarbene Kaliumsalzlösung. Die Reaktion der Lösung ist alkalisch. Das Salz ist durch Eindampfen der Lösung nicht kristallisierbar und verharzt dabei zum Teil.

Mit Lösungen von Schwermetallsalzen gibt die Kaliumsalzlösung intensiv gefärbte Niederschläge. Zinkchlorid fällt einen orangegelben, flockigen, beim Stehen dunkler werdenden Niederschlag, Mangansulfat schwarzbraune Flocken, Kupfersulfat einen dunkelbraunen, Eisenchlorid einen dunkel russischgrünen, Bleiacetat einen schön rotbraunen Niederschlag, Chromsulfat bewirkt zunächst dunkel orangebraune Färbung; im Überschuß zugesetzt, scheidet es die freie Säure ab. Das Zinksalz ist glatt löslich in Kalilauge mit orangegelber Farbe. Aus siedendem Xylol scheidet es sich in gelben Krümeln ab. — Das Quecksilbersalz entsteht mit Quecksilberchloridlösung als matt gelb, orangebrauner, beim Auswaschen dunkler werdender Niederschlag; getrocknet ist es ein gelbbraunes Pulver. Es ist relativ gut löslich in siedendem Alkohol. Aus siedendem Xylol kristallisiert es unter geringer Zersetzung in zu Flocken vereinigten, hellgelben mikroskopischen Nadeln. — Das mit Silbernitratlösung entstehende Silbersalz ist ein anfänglich schokoladenbrauner, dann lederbrauner, in Alkalien unter baldiger Zersetzung löslicher Niederschlag.

o-Oxyphenylcarbithiosäure,



Zur Darstellung der freien Säure ließ man in eine reine Kaliumsalzlösung unter Durchleiten von Wasserstoff und Eiskühlung langsam verdünnte Salzsäure einfließen. Es entstand ein orangegelber, kristallinischer Niederschlag, der rasch abgesaugt und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Die Säure ist in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Essigester und Benzol sehr leicht mit bräunlich-oranger Farbe löslich und kristallisiert daraus beim Eindunsten unter teilweiser Verharzung, z. T. scheidet sie sich als bald erstarrendes Öl ab. Am besten kristallisiert sie aus Petroläther in schönen, hell orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 48°—50°. In Wasser ist sie etwas mit schwach rötlich-cremer Farbe löslich. Leicht löslich ist sie in Kalilauge, frisch dargestellt auch in Sodalösung. Haben die Kristalle etwa einen Tag lang im Exsikkator gestanden, so lösen sie sich nur noch zum größeren Teil in Sodalösung, es hinterbleibt ein amorpher, mißfarbig orangegelber, hauptsächlich aus Disulfid bestehender Rückstand. Ganz reine Säure oxydiert sich an der Luft nur sehr langsam. Die verdünnte alkoholische Lösung der Säure gibt mit verdünnter, wäßriger Ferrichloridlösung einen grünen Niederschlag, der rasch dunkel graugrün, mit überschüssigem Ferrichlorid violettstichig grau wird.

Zur Analyse wurde zweimal aus Petroläther umkristallisiert, und über Paraffin im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht.

I. 0,4530 g gaben 0,8132 g CO_2 und 0,1479 g H_2O.
II. 0,2399 g gaben 0,6607 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_7H_6OS_2$ (170,19):	Gefunden: I.	II.
C	49,35	48,94	— %
H	3,55	3,64	— „
S	37,69	—	37,81 „.

Methylester der o-Oxyphenylcarbithiosäure.

Die Methylierung mit Dimethylsulfat in wäßrig-alkalischer Lösung führt zu einem Gemisch von o-Oxyphenylcarbithiosäuremethylester und o-Methoxyphenylcarbithiosäuremethylester. — Eine reine, aus Bleisalz mit Kaliumsulfidlösung dargestellte Kaliumsalzlösung wurde mit Kalilauge, dann unter Schütteln mit Dimethylsulfat so lange versetzt, bis die wäßrige Flüssigkeit völlig entfärbt war: es schied sich ein orangebraunes, mit Wasserdampf langsam überdestillierendes Öl ab. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen und der Verdampfungsrückstand des Äthers im Vakuum destilliert. Dabei erfolgte jedoch zum großen Teil Zersetzung unter Bildung von sehr übelriechenden Körpern. Das Destillat wurde in

zwei Fraktionen aufgefangen, einer schwach gelben vom Kp. 130°—152° (13 mm) und einer stärker orange gefärbten vom Kp. 152°—180° (Hauptmenge 162°—172°). Während das mit Wasserdampf destillierte Methylierungsprodukt in Kochsalz-Eis-Kältemischung zum Teil erstarrt, sind die beiden Fraktionen nicht mehr zum Erstarren zu bringen. In Kalilauge lösen sie sich zum Teil mit gelber Farbe.

Jede der beiden Fraktionen wurde nun in ätherischer Lösung so lange mit frischer 5 prozent. Kalilauge geschüttelt, bis sich diese nicht mehr färbte. Die vereinigten alkalischen Auszüge wurden mit Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und der Äther verdampft; der Rückstand erstarrte zum Teil, die ausgeschiedenen Kristalle erwiesen sich als Salicylsäure. Die gelbe Flüssigkeit wurde nun mittels Petroläther möglichst von der Salicylsäure getrennt, der Petroläther abdestilliert, der Rückstand mit Wasserdampf destilliert und das gelbe Destillat in ätherischer Lösung zur Entfernung der Salicylsäure mit Sodalösung geschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers verblieb ein gelbes, in Kältemischung zu nadeligen Aggregaten erstarrendes Öl vom Schmelzp. 10°—20°. Es ist sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, intensiv gelb löslich in Ätzalkalien, auch Sodalösung wird etwas gelb gefärbt.

Der Ester (o-Oxyphenylcarbithiosäuremethylester = HO. C_6H_4.CS.SCH_3) enthält nach der Analyse anscheinend etwas Salicylsäuremethylester beigemengt.

I. 0,2879 g gaben 0,4645 g CO_2 und 0,0912 g H_2O.
II. 0,1741 g gaben 0,4046 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_8H_8OS_2$ (184,20):	Gefunden: I.	II.
C	52,12	53,26	— %
H	4,38	4,29	— „
S	34,82	—	31,88 „.

Der in verdünntem Alkali unlösliche Teil des Estergemisches war nach dem Verdampfen des Äthers eine rotorange, in Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit. Er wurde nochmals im Vakuum destilliert, wobei von 130° ab etwas farbloses Kondensat auftrat und die Hauptmenge bei 167°—168°, bei nochmaliger Destillation bei 170°—171° überging (13 mm). — Intensiv gelbstichig rotes, unangenehm riechendes Öl, das in Kältemischung zu orangegelben La-

mellen oder sechseckigen, flachen Tafeln erstarrt und dann bei gewöhnlicher Temperatur fest bleibt. Die Kristalle wurden auf Ton abgepreßt und aus Petroläther durch Eindunsten im Vakuum umkristallisiert. Schmelzpunkt 43°—44°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas weniger leicht in Petroläther, unlöslich in Alkalien.

o-Methoxyphenylcarbithiosäuremethylester, $CH_3O.C_6H_4.CS_2CH_3$.

0,1698 g gaben 0,3962 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_9H_{10}OS_2$ (198,22):	Gefunden:
S	32,36	32,04 %.

Das Silbersalz der o-Oxyphenylcarbithiosäure beginnt mit Methyljodid schon in der Kälte zu reagieren. Bei dreistündigem Erwärmen im Rohr auf 75°—80° entstanden unter Abscheidung von viel Jod Salicylsäure, Salicylsäuremethylester und mercaptanartig riechende Produkte.

Äthylester der o-Oxyphenylcarbithiosäure, $HO.C_6H_4.CS.SC_2H_5$.

11 g Silbersalz wurden mit 20 g Äthyljodid und 20 g absolutem Alkohol 3 Stunden lang im Rohr auf 80° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert; es gingen geringe Mengen eines orangegelben Öles über, das in ätherischer Lösung mit Sodalösung geschüttelt wurde, die sich schwach gelb färbte. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein orangegelbes Öl, welches dieselben Eigenschaften zeigte, wie der Manomethylester. Analog diesem dürfte der o-Oxyphenylcarbithiosäureäthylester etwas Salicylsäureäthylester enthalten.

0,2537 g gaben 0,1217 g H_2O und 0,5279 g CO_2.

	Berechnet für $C_9H_{10}OS_2$:	Gefunden:
C	54,48	56,72 %
H	5,08	5,36 „.

Disulfid der o-Oxyphenylcarbithiosäure, $HO.C_6H_4.CS.S.S.CS.C_6H_4.OH$.

Die Oxydation der o-Oxyphenylcarbithiosäure mit Jod-Jodkaliumlösung oder Ferricyankalium in sodaalkalischer oder Natriumbicarbonatlösung verläuft auch bei Anwendung eines Unterschusses an Oxydationsmittel nicht in der gewünschten Richtung. Mit Jod-Jodkaliumlösung entstehen voluminöse,

ziegel- bis bordeauxrote, mit Ferricyankalium gewöhnlich hell rötlichbraune Niederschläge, die beim Trocknen auf Ton rasch dunkel werden und unter Auftreten von kräftigem Geruch nach Salicylaldehyd verharzen. Wasserstoffsuperoxyd in schwach alkalischer Lösung oder Kaliumpermanganat in Aceton oxydieren zu stark, anscheinend gleich bis zur Salicylsäure.

Nur in einem Fall gelang es, aus einer konzentrierten Natriumsalzlösung, dargestellt durch Lösen von frisch gefällter Säure in nicht ausreichender Natriumcarbonatlösung, mit Ferricyankalium ein kristallisierbares Disulfid zu erhalten. Es bildete getrocknet ein ziegelrotbraunes Pulver und enthielt etwas Schwefel beigemengt; aus heißem Chloroform kristallisierte es in braunen, bronceglänzenden Blättchen, die nach zweimaligem Umkristallisieren bei 119° sinterten, bei 122,5°—123° zu einer blutroten Flüssigkeit schmolzen.

I. 0,1916 g gaben 0,3458 g CO_2 und 0,0505 g H_2O.
II. 0,1201 g gaben 0,3380 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2S_4$ (338,36):	Gefunden: I.	II.
C	49,65	49,22	— %
H	2,98	2,92	— „
S	37,91	—	38,63 „.

In kalter wäßriger Schwefelnatriumlösung ist das Disulfid unter Reduktion zur o-Oxyphenylcarbithiosäure mit orangebrauner Farbe löslich. Zurück bleibt etwas Schwefel, der anscheinend beigemengt war; dies stimmt mit dem zu hoch gefundenen Schwefelgehalt überein.

Das beim Durchleiten von Luft durch die methylalkoholische Lösung der Säure erhaltene Disulfid schmilzt bei 124°, nach nochmaligem Umkristallisieren aus Chloroform (braunorangefarbene Kriställchen) bei 125°—126° zu einer blutroten Flüssigkeit. Es ist sehr leicht löslich in Pyridin, intensiv orangefarben in konzentrierter Schwefelsäure; beim Verdünnen fallen braunrote Flocken aus. In wäßrigen Alkalien löst es sich leicht, anscheinend unter rascher Spaltung. Die Lösung gibt mit Diazoverbindungen rasch verharzende Niederschläge. Das Disulfid vom Schmelzp. 125°—126° ist rasch und klar in wäßriger Schwefelnatriumlösung löslich, ein Kriterium der Reinheit.

Da die Disulfidausbeute beim Lösen der Säure in Methylalkohol und Durchblasen von Luft immer nur gering (10 bis 20 % der Theorie) und um so besser war, je weniger rein die Säure war, und bei der Reaktion immer kräftiger Schwefelwasserstoffgeruch auftrat, war zu vermuten, daß der Säure beigemengter elementarer Schwefel beim Lösen in Alkohol oder Methylalkohol oxydierend wirkt. In der Tat entsteht das Disulfid bei Zusatz von fein gepulvertem Schwefel zu einer methylalkoholischen Lösung der freien Säure in einer Ausbeute bis zu 60 % der Theorie unter kräftiger Schwefelwasserstoffentwicklung.

Nach der Gleichung $2\,C_7H_6OS_2 + S = C_{14}H_{10}O_2S_4 + H_2S$ sind auf 170 g Säure 16 g Schwefel nötig. Als zu 16 g Säure in Methylalkohol 1,6 g fein gepulverter Schwefel gesetzt wurden, wurde letzterer noch nicht einmal zum dritten Teil verbraucht. Die Oxydation verläuft auch bei Gegenwart von Schwefel zum Teil unter Bildung dunkler, harziger Produkte.

Disulfid aus Säure + Schwefel.

I. 0,2518 g gaben 0,4561 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.
II. 0,1847 g gaben 0,5078 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	49,65	49,40	— %
H	2,98	2,86	— „
S	37,91	—	37,74 „.

Acetylierung des Disulfids.

Durch 1 Minute langes Kochen des Disulfids mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat entsteht ein rotes, in Alkalien unlösliches, mit organischen Lösungsmitteln verschmierendes Harz. — 2 g Disulfid in 20 g Pyridin und 20 g Eisessig wurden unter Eiskühlung mit einer Lösung von 5 g Acetylchlorid in 20 g Eisessig versetzt, wobei die anfangs blutrote Lösung unter Erwärmung blaustichiger wurde. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde in kaltes Wasser gegossen. Es fielen matt rosafarbene Flocken aus, getrocknet ein matt rosafarbenes Pulver, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther. Ausbeute 2,4 g. Nunmehr wurde in Eisessig gelöst und mit Wasser bei 0° teilweise wieder ausgefällt. Das durch fraktionierte Fällung

aus Äther mit Petroläther, dann aus Eisessig mit Wasser gereinigte Produkt ist ein matt rosafarbenes Pulver, stark reibungselektrisch, sintert ab 74°, ist erst über 100° völlig geschmolzen. Es enthält anscheinend höher molekulare Kondensationsprodukte.

I. 0,1552 g gaben 0,2895 g CO_2 und 0,0442 g H_2O.
II. 0,1998 g gaben 0,4489 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4S_4$ (422,39):	Gefunden: I.	II.
C	51,14	50,84	— %
H	3,34	3,16	— „
S	30,37	—	30,88 „.

Kondensation von Anisaldehyd mit Wasserstoffpersulfid.

Das Verhalten des Anisaldehyds gegen Wasserstoffpersulfid ist dem des Benzaldehyds völlig analog. Man kondensiert 100 ccm rohes Wasserstoffpersulfid in 300 ccm Benzol mit 100 g Anisaldehyd durch Zugabe von 2 mal je 100 g Chlorzink oder durch Einleiten von Salzsäuregas unter anfänglicher Kühlung. Nach dem Abdestillieren des Benzols mit Wasserdampf hinterbleibt ein hell gelbbraunes, in der Wärme plastisches Harz, das in üblicher Weise mit alkoholischem Kali aufgeschlossen wird. — Die entstandene o-Methoxyphenylcarbithiosäure wurde zunächst als Bleisalz isoliert. Man leitet in die filtrierte, alkoholisch-alkalische intensiv orangebraune Lösung bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung Kohlensäure ein, wobei außer dem gewöhnlichen Carbonat-Niederschlag ein plastisches, orangebraunes Harz ausfällt, und verdünnt die filtrierte Lösung mit Wasser; dabei scheidet sich eine weitere Menge des harzigen Nebenproduktes aus. Nach zweistündigem Stehen filtriert man, versetzt mit Bleiacetatlösung, säuert mit Essigsäure an, saugt von dem flockigen, gelborange gefärbten Niederschlag ab und wäscht mit verdünntem, wäßrigen Ammoniak, Wasser, Alkohol und Äther.

Das getrocknete Bleisalz ist ein dunkel rotbraunes, schweres Pulver. Es zeigt unter den von uns bisher beschriebenen Bleicarbithionaten die größte Löslichkeit in organischen Solventien. In siedendem Benzol löst es sich ohne jede Zersetzung und kristallisiert daraus beim Abkühlen in mikrosko-

pischen, orangegelben Nadeln. Bedeutend leichter löst es sich in siedendem Xylol; die beim Abkühlen ausfallenden Nadeln sind weniger gut ausgebildet. In heißem Eisessig ist es sehr wenig löslich, noch weniger in Alkohol.

Zur Analyse wurde das aus Benzol umkristallisierte Salz bei 100° im Vakuum getrocknet. Die Bleibestimmung erfolgte durch Veraschen und Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure, Schwefelsäure und Ammoniumnitrat.

I. 0,2977 g gaben 0,3628 g CO_2 und 0,0604 g H_2O.
II. 0,3883 g gaben 0,2034 g $PbSO_4$.

	Berechnet für Pb. $C_{16}H_{14}O_2S_4$ (573,49):	Gefunden: I.	II.
C	33,48	33,22	— %
H	2,46	2,25	— „
Pb	36,11	—	35,77 „.

Als in gewöhnlicher Weise versucht wurde, durch Schütteln des Bleisalzes mit einer zur völligen Umsetzung nicht ausreichenden Menge von wäßriger Kaliumsulfidlösung eine reine Kalisalzlösung zu erhalten, ergab sich, daß die abfiltrierte Lösung des Kaliumsalzes nicht frei von Kaliumsulfid ist, obwohl der unlösliche Rückstand außer Bleisulfid noch beträchtliche Mengen dithioanissaures Blei enthält. Die Reaktion

$$K_2S + Pb(CS_2.C_6H_4.OCH_3)_2 = PbS + 2\,K.CS_2.C_6H_4.OCH_3$$

ist reversibel, anscheinend, weil die Differenz der Löslichkeiten von Bleisulfid und Blei-p-methoxyphenylcarbithionat nur gering ist. Schüttelt man frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Bleisulfid eine Viertelstunde lang mit wäßriger Kalium-p-methoxyphenylcarbithionatlösung, filtriert und wäscht den Rückstand mit Wasser, bis das Filtrat farblos abläuft, so enthält der Rückstand beträchtliche Mengen Blei-p-methoxyphenylcarbithionat; beim Übergießen mit wäßriger Kaliumsulfidlösung entsteht sofort wieder die orangebraune Lösung des dithioanissauren Kaliums. Die Umsetzung des Bleisalzes mit Schwefelalkalien läßt sich also zur Darstellung reiner Salze usw. nicht verwenden. Wir schlugen zu diesem Zwecke den Weg über die freie Säure ein. — Man verdünnt die filtrierte, alkoholisch-alkalische Aufschlußlösung des Harzes direkt mit Wasser, filtriert von dem entstehenden harzigen Niederschlag ab, kühlt auf etwa -5^0 ab und säuert mit verdünnter Salzsäure an; es entsteht unter kräftiger Schwefelwasserstoffentwicklung ein

dunkel rosa gefärbter, krümlicher Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in feuchtem Zustand mit überschüssigem 15 prozent. Kaliumhydroxyd digeriert wird. Die von zurückbleibendem Schwefel filtrierte, orangebraune Lösung des Kalisalzes scheidet allmählich geringe Mengen eines braunen Niederschlages ab; zur weiteren Reinigung wird die Fällung mit Salzsäure und das Wiederauflösen in Kalilauge noch ein- bis zweimal wiederholt.

Das Kaliumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in konzentrierter Kalilauge. Versetzt man seine konzentrierte wäßrige Lösung mit etwa dem doppelten Volumen 33 prozent. Kalilauge, so scheidet es sich in blaß braunroten, violett schimmernden, unter dem Mikroskop hellgelben Nädelchen aus. — Aus der reinen, alkalischen Kalisalzlösung erhält man durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure unter Eiskühlung die freie Säure, $CH_3O.C_6H_4.CS.SH$, als dunkelrosa gefärbten, käsigen Niederschlag von nicht starkem, aber stechend scharfem Geruch. Getrocknet ist sie ein matt rosafarbiges Pulver, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schmilzt beim Erwärmen mit Wasser zu einem dunkelroten Öl. In kaltem Alkohol löst sie sich leicht mit karmoisinroter Farbe. Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und Benzol, leicht löslich in kaltem, sehr leicht löslich in warmem Aceton. Beim teilweisen Eindunsten der karmoisinroten Lösung in Petroläther im Vakuum scheidet sie sich in blaß bräunlichroten, mikroskopischen Kriställchen ab, die aber nach dem Trocknen schon zum Teil unlöslich in Alkali sind; es hinterbleibt ein gelblich weißer, krümlicher Rückstand. Wegen ihrer Unbeständigkeit wurde die freie Säure nicht analysiert.

Zur Darstellung der Salze wurde frisch gefällte Säure mit absolutem Alkohol übergossen, und die Lösung 2 Stunden lang mit wasserfreiem Natriumcarbonat geschüttelt; die abfiltrierte Lösung reagiert sehr schwach alkalisch.

Reaktionen mit Metallsalzlösungen.

$BaCl_2$: kein Niederschlag,
$AgNO_3$: dunkelrotbrauner Niederschlag, unlöslich in Ammoniak,
$ZnSO_4$: orangegelber Niederschlag,
$MnSO_4$: graubrauner Niederschlag.

$NiSO_4$: tief dunkel blauvioletter Niederschlag,
$CoSO_4$: schwarzbrauner Niederschlag,
$Al_2(SO_4)_3$: fällt die freie Säure,
$FeSO_4$: russisch-grüner Niederschlag, sehr leicht löslich in Äther mit dunkelgrüner Farbe,
$FeCl_3$ wie $FeSO_4$: etwas hellerer Niederschlag, sehr leicht löslich in Äther,
$Cr_2(SO_4)_3$: schmutzig graugrüner Niederschlag, geht völlig in Äther mit erst schmutzig olivgrüner, dann schmutzig brauner Farbe,
$CuCl_2$: dunkelbrauner Niederschlag,
$Bi(NO_3)_3$: schmutzig gelboranger Niederschlag,
$HgCl_2$: matt bräunlich orange gefärbter Niederschlag,
$SnCl_4$: ockergelber Niederschlag,
$UrO_2(NO_3)_2$: schmutzig orangegelber Niederschlag.

Das Wismutsalz ist löslich in warmem Alkohol und fällt beim Abkühlen gelb und kristallinisch aus. — Das Zinksalz, getrocknet lebhaft gelborange, ist wenig löslich in siedendem Benzol, besser in Alkohol, gut löslich mit orangegelber Farbe in siedendem Xylol und kristallisiert daraus beim Abkühlen in glänzenden, orangeroten Pyramiden. — Aus siedendem Xylol kristallisiert auch das in trockenem Zustand gelbbraune Quecksilbersalz in glänzenden, braunen Nadeln. Es ist sehr wenig löslich in heißem Alkohol, besser in Benzol.

Disulfid der p-Methoxyphenylcarbithiosäure, $CH_3O.C_6H_4.CS.S.S.CS.C_6H_4.OCH_3$.

Das Disulfid entsteht leicht und glatt aus der alkalischen Kaliumsalzlösung mit einer zur völligen Oxydation nicht ganz zureichenden Menge Jod-Jodkaliumlösung, ist aber durch Umkristallisation nur sehr schwierig rein zu erhalten. Es fällt in blaß bräunlichroten Flocken aus und bildet getrocknet ein blaß bräunlich rosafarbenes Pulver vom Schmelzp. 147°—150°. Fast unlöslich in Petroläther, ziemlich wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Benzol, wenig löslich in kaltem, ziemlich wenig löslich in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in siedendem Chloroform, gut löslich in heißem Aceton und Essigester. Nach achtmaligem Umkristallisieren aus siedendem Aceton und wiederholtem Auskochen mit Petroläther und Ligroin war der Schmelzpunkt konstant 161°—163°. Die Verbindung scheint sich in heißen Lösungsmitteln zum ge-

ringen Teil unter Bildung von Anissäure und Schwefel zu zersetzen. Die Trennung von Schwefel gelingt durch sofortige Filtration der abgekühlten Acetonlösung; der gelöste Schwefel kristallisiert bedeutend langsamer aus als das Disulfid. Das schließlich erhaltene Produkt scheint noch eine geringe Menge Anissäure zu enthalten.

I. 0,2858 g gaben 0,5658 g CO_2 und 0,1021 g H_2O.
II. 0,1990 g gaben 0,5016 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2S_4$ (366,39):	Gefunden: I.	II.
C	52,40	53,99	— %
H	3,85	3,99	— „
S	35,01	—	34,62 „.

Die rote alkoholische Lösung des Disulfids wird mit alkoholischem Schwefelnatrium sofort orangebraun unter Bildung des dithioanissauren Natriums. Mit alkalischer Bleilösung fällt nach dem Ansäuern und Lösen des Niederschlags in Alkali das charakteristische, aus Benzol umkristallisierbare Bleisalz aus.

Methylester. — Der Methylester entsteht sehr rasch durch Schütteln einer alkalischen Kaliumsalzlösung mit Dimethylsulfat. Man erwärmt auf dem Wasserbad, nimmt das abgeschiedene dunkle Öl in Methylalkohol auf, wobei etwas bräunlich-schwarzes Harz zurückbleibt, und destilliert mit Wasserdampf, mit dem der Ester langsam übergeht. Er kristallisiert aus methylalkoholischer Lösung beim Abkühlen in lachsroten Blättchen. Zur Umkristallisation kühlt man am besten die methylalkoholische Lösung mit Kältemischung und gibt langsam kaltes Wasser zu. Bei 31° schmilzt der Ester zu einer blutroten Flüssigkeit.

0,2494 g gaben 0,5911 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_9H_{10}OS_2$ (198,22):	Gefunden:
S	32,36	32,52 %.

Äthylester. — 18 g Silbersalz (aus alkalischer Kaliumsalzlösung mit ammoniakalischer Silberlösung dargestellt; rötlich schwarzes Pulver, riecht beim Erwärmen nach Anisaldehyd) wurden mit 50 g Äthyljodid 5 Stunden lang im Rohr auf 105° erhitzt, wobei ziemlich starke Zersetzung eintrat. Das Reaktionsprodukt wurde wiederholt mit Äther extrahiert, die Lösung zur Entfernung des Jods mit verdünnter Kalilauge

geschüttelt und der nach Verdampfen des Äthers bleibende Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Der Ester destilliert langsam als intensiv orangegelbes, in Kältemischung erstarrendes Öl über. Aus Alkohol mit Wasser bei — 5° gefällt, bildet er feine, hell gelborangefarbene Nädelchen, die sich beim Absaugen verfilzen. Er schmilzt bei 25°—26° zu einer roten Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder hell gelborangefarben erstarrt.

0,2100 g gaben 0,4516 g $BaSO_4$.

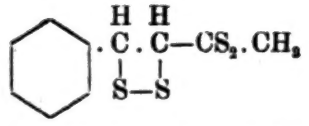
	Berechnet für $C_{10}H_{12}OS_2$ (212,23):	Gefunden:
S	30,22	29,52 %.

Kondensation von Zimtaldehyd mit Wasserstoffpersulfid.

Bei dieser Kondensation tritt leicht zu starke Erwärmung ein, welche zur Bildung schmieriger, nicht verarbeitbarer Produkte führt. Man fügt zu 165 ccm rohem Wasserstoffpersulfid in 300 ccm Benzol unter Einleiten von Salzsäuregas und guter Kühlung eine Lösung von 80 g frisch im Vakuum destillierten Zimtaldehyd in anfänglich kleinen Portionen. Nach 12stündigem Stehen bleibt bei der Wasserdampfdestillation ein blaßgelbes, kalt fast völlig sprödes, in der Wärme plastisches Harz zurück (438 g). — Die unter Kühlung hergestellte, filtrierte Aufschlußlösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar. Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure unter Kühlung, Aufnahme des ausgeschiedenen mißfarbigen Öls in Äther, Schütteln der ätherischen Lösung mit 10prozent. Kalilauge und Fällen der so erhaltenen braunen Kalisalzlösung mit alkalischer Bleilösung wurde ein Bleisalz als dunkel catechubrauner, amorpher Niederschlag erhalten, das sich jedoch beim Waschen mit Alkokol unter Braunfärbung der Flüssigkeit und Hinterlassung von Bleisulfid fast völlig zersetzte. Die Darstellung eines analysierbaren Bleisalzes erwies sich als unmöglich. Das nur kurze Zeit mit Wasser gewaschene Salz gibt mit wäßrigem Schwefelkalium eine intensiv orangebraune Lösung, aber nur in geringer Ausbeute. Mit Salzsäure scheidet diese Lösung ein unbeständiges, übelriechendes Ol ab, mit Dimethylsulfat entsteht ein aus Methylalkohol gut kristallisierbarer Methylester.

Zur Darstellung größerer Mengen des Methylesters schüttelt man direkt die filtrierte und mit Wasser verdünnte Aufschlußlösung des Harzes mit Dimethylsulfat, wobei nach kurzer Zeit Entfärbung erfolgt, erwärmt dann eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad, gießt ab und extrahiert den dunkel gefärbten, teerigen, halbfesten Rückstand mit warmem Äther, der die Hauptmenge der Verunreinigungen aufnimmt. Der Rückstand ist fest und kristallisiert aus warmem Methylalkohol in sehr schönen, zentimeterlangen, glänzend orangebraunen Nadeln, die schon nach einmaliger Umkristallisation konstant bei 98°—99° zu einer lebhaft roten Flüssigkeit schmelzen. Gepulvert ist der Ester lebhaft orangegelb. Er ist ziemlich leicht löslich in heißem Äther und kristallisiert daraus in feinen, orangefarbenen Nädelchen, wenig löslich in Petroläther, sehr leicht löslich in Aceton, äußerst leicht löslich in Chloroform. In Chloroformlösung wird leicht Brom aufgenommen unter Bildung eines blaßgelben, aus Benzol in farblosen Nadeln kristallisierenden Körpers.

Die Analyse ergab, daß der Methylester nicht, wie erwartet, ein Derivat der zweifach geschwefelten Zimtsäure ist, sondern es wurden scharf auf die Formel $C_{10}H_8S_4$ stimmende Werte erhalten. Sehr wahrscheinlich sind zwei Schwefelatome an die Doppelbindung angelagert. Mit der wahrscheinlicheren Formel



$C_{10}H_{10}S_4$ = . C . C—CS_2 . CH_3 (H H; S—S)

sind die Werte für Wasserstoff nicht in Einklang zu bringen. Es muß demnach die Frage nach der Konstitution des Esters als noch nicht entschieden angesehen werden.

I. 0,1702 g gaben 0,2904 g CO_2 und 0,0468 g H_2O.
II. 0,1577 g gaben 0,2702 g CO_2 und 0,0443 g H_2O.
III. 0,2693 g gaben 0,9810 g $BaSO_4$.

	$C_{10}H_8S_4$ (256,34):	$C_{10}H_{10}S_4$ (258,36):	I.	II.	III.
C	46,81	46,45	46,53	46,73	— %
H	3,14	3,90	3,05	3,11	— „
S	50,04	49,65	—	—	50,02 „ .

Anhang.

Veranlaßt durch das Verhalten des Zimtaldehyds, versuchten wir, eine Addition von Wasserstoffpersulfid an die C:C-Doppelbindung zu bewirken. Zu den Versuchen dienten die reinen Verbiudungen H_2S_2 und H_2S_3. Frisch destilliertes Styrol erwärmt sich beim Mischen mit Hydrodisulfid oder Hydrotrisulfid ziemlich kräftig. Kühlt man jedoch von Anfang an stark, so bleibt die Reaktion aus. — 2,5 ccm frisch destilliertes Styrol wurden mit 7 ccm H_2S_3 gemischt, wobei man die Temperatur nicht über 35° steigen ließ. Nach Stehen über Nacht wurde durch Aufblasen von Ammoniakgas das überschüssige Persulfid zerstört, und der zum großen Teil aus Schwefel bestehende Rückstand zweimal mit Chloroform ausgekocht. Die Lösung hinterließ beim Eindampfen ein zähes, gelbes Öl, das zur Befreiung von beigemengtem Schwefel in Methylalkohol gelöst und 24 Stunden lang mit methylalkoholischem Schwefelammonium digeriert wurde. Dann wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert; beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein eigentümlich unangenehm und stark riechendes, ziemlich dickflüssiges, fast farbloses Oel, das bei starker Abkühlung (Äther-Kohlensäure) amorph und glasig erstarrte, und sich beim Erhitzen im Vakuum unter Verflüchtigung von Styro zersetzte.

Wahrscheinlich ist es ein Gemisch der Verbindung

$$C_6H_5 . CH . CH_2$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \quad ,$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad S\text{—}\!\!-\!\!S$$

mit Metastyrol und Oxydationsprodukten.

I. 0,2266 g gaben 0,4933 g CO_2 und 0,0985 g H_2O.
II. 0,2478 g gaben 0,5370 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_8H_8S_2$ (168,20):	Gefunden: I.	II.
C	57,07	59,35	— %
H	4,79	4,85	— „
S	38,13	—	29,8 „.

Orientierende Versuche ergaben, daß sich die reinen Wasserstoffpersulfide mit Linalool und Geraniol zersetzen, auch in Gegenwart von Salzsäure. Phenanthren und Stilben reagieren anscheinend nicht.

III. Über Persulfide von Aldehyden;[1])

von

Günther Bugge und **Ignaz Bloch.**

Dibenzaldisulfidhydrat, $C_6H_5.CH(OH).S.S.CH(OH).C_6H_5$.

Man tropft zu 18 g frisch destilliertem Benzaldehyd unter Eiskühlung und fortwährendem Schütteln 4,5 ccm durch Destillation gereinigtes Hydrodisulfid, H_2S_2. Unter beträchtlicher Wärmeentwicklung färbt sich die Flüssigkeit bald gelb bis gelbbraun, nimmt allmählich Honigkonsistenz an, trübt sich und scheidet beim Stehen in der Kälte einen weißen kristallinischen Niederschlag aus. Man kristallisiert diesen aus warmem Schwefelkohlenstoff um. Um schönere Kristalle zu erzielen, löst man die honigartige Masse, noch bevor sie sich trübt, in dem 2—3fachen Volumen von kaltem Schwefelkohlenstoff und läßt sie im Eisschrank stehen. Über Nacht erstarrt das Ganze zu einem weißen, mit dem Lösungsmittel gallertartig aussehenden Kristallbrei, der leicht gelblich gefärbt ist und bisweilen einen Stich ins Grüne zeigt. Man saugt ab, wäscht mehrmals mit wenig eiskaltem Schwefelkohlenstoff, bis die Masse rein weiß ist und trocknet auf Ton. Aus der Mutterlauge kann man durch Wegdunsten eines Teiles des Schwefelkohlenstoffs und erneutes Abkühlen eine weitere Menge Substanz gewinnen. Zur Analyse bringt man die Verbindung kurze Zeit über Paraffin in den Vakuumexsikkator.

Die Elementaranalyse dieser wie der nachfolgend beschriebenen relativ unbeständigen Körper muß unter Vorsicht durchgeführt werden. Es sind deutlich drei Stufen in der Verbrennung zu unterscheiden. Zuerst schmilzt die Substanz im Schiffchen allmählich und vollständig zusammen, wobei schon teilweise Zersetzung eintritt, kenntlich an den schon in dieser Phase auftretenden Wassertröpfchen. Noch bevor die letzten Teile geschmolzen sind, beginnt die gefährliche Phase der Zersetzung und starken Verdampfung, bei welcher häufig kräftige explosive

[1]) Bezüglich des theoretischen Teiles dieser Abhandlung sei auf die I. Mitteilung (S. 473) verwiesen.

Entladungen eintreten. Während dieser Stufe muß die Verbrennung langsam und unter fortwährender Regulierung der Temperatur geführt werden. Ist der größte Teil der Flüssigkeit verdampft, so kann die letzte Stufe der Verbrennung bis über die vollständige Oxydation des Schwefels im Schiffchen hinaus sehr rasch durchgeführt werden. Es empfiehlt sich, zwischen Schiffchen und erhitztem Bleichromat eine ziemlich große Schicht von Bleichromat bis zur letzten Phase kalt zu halten.

I. 0,2654 g gaben 0,5847 g CO_2 und 0,1187 g H_2O.
II. 0,2029 g gaben 0,3410 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2S_2$:	Gefunden: I.	II.
C	60,38	60,08	— %
H	5,07	5,01	— „
S	23,05	—	23,08 „.

Mol.-Gew.-Bestimmung kryoskopisch in Bromoform ($K = 144$).
46,970 g Bromoform, 0,1240 g Substanz, $\Delta = 0{,}148°$.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2S_2$:	Gefunden:
278,25	257.

Das Dibenzaldisulfidhydrat bildet lange, glänzende Kristalle, welche unter dem Mikroskop zum Teil als verästelte Prismen mit aufgesetzten Pyramiden erscheinen. Aus warmem Schwefelkohlenstoff kristallisiert, bildet es silberglänzende Blättchen. Es hat einen eigentümlichen, süßlich penetranten Geruch, welcher sowohl an den des Benzaldehyds, als auch an den von organischen Schwefelverbindungen erinnert. Die Verbindung ist in reinem Zustand sehr beständig und kann monatelang aufbewahrt werden. Sie ist sehr wenig löslich in kaltem, leichter löslich in warmem Schwefelkohlenstoff. In Alkohol, Äther, Benzol und Benzaldehyd löst sie sich unter allmählicher Zersetzung, wobei Schwefel abgeschieden wird. Auch beim Erwärmen tritt Zersetzung ein, so daß nicht klar zu entscheiden war, ob eine Schmelz- oder Zersetzungstemperatur vorliegt. Das gilt für alle von uns dargestellten analogen Körper. Kleine Verunreinigungen, Kompaktheit des Pulvers, Alkalität des Schmelzpunktglases, auch die Jahreszeit der Versuche scheinen auf diese Temperatur großen Einfluß auszuüben. So fanden wir, daß die Zersetzungstemperatur von im Winter dargestellten Produkten zwischen 60° und 67°, von anderen im Sommer erhaltenen Proben schon zwischen 42° und 49° lag. Das Zusammenschmelzen erfolgt unter Gelbwerden, Sintern und Blasenwerfen, es bilden sich die Komponenten, von denen H_2S_2 bald

in H_2S und S zerfällt. Wasser zersetzt das Dibenzaldisulfidhydrat langsam, Natronlauge rasch unter Gelbfärbung. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine tiefrote Färbung. Mit wenig alkoholischem Kali setzt sich bei vorsichtigem Verreiben aus der Lösung ein intensiv gelb gefärbter kristallinisch aussehender Körper ab, ein anscheinend reines Kaliumpolysulfid, welches sich am Licht und mit Feuchtigkeit allmählich zersetzt. Daneben entstehen Kaliumbenzoat und Benzylalkohol, jedoch kein dithiobenzoesaures Salz; denn auf Zusatz von Bleilösung erhält man nicht das charakteristische rote dithiobenzoesaure Blei. Mit überschüssigem alkoholischem Kali bildet sich das Kaliumpolysulfid nicht; unter Schwefelwasserstoffabspaltung färbt sich die Flüssigkeit rot und scheidet allmählich Kaliumbenzoat aus.

Erwärmt man 4 g der Substanz 5 Stunden lang mit der gleichen Menge Chlorzink auf etwa 85°, so bildet sich eine gelbliche, an den stärker erhitzten Stellen rötliche plastische Masse. Nach kurzem Erwärmen mit Wasser zur Zerstörung von etwa noch vorhandenem Dibenzaldisulfidhydrat oder von H_2S_2, Behandeln mit Salzsäurelösung zum Herauswaschen des überschüssigen Chlorzinks, Waschen mit Wasser und Alkohol, wurde mit methylalkoholischem Kali geschüttelt, mit Wasser verdünnt, filtriert. Das rötliche Filtrat gab, mit Salzsäure angesäuert, sofort die charakteristische Lilafarbe der Dithiobenzoesäure; in Äther gelöst, mit Natronlauge ausgeschüttelt und mit alkalischer Bleilösung versetzt, fiel ein roter Niederschlag aus. Nach dem Umkristallisieren aus Xyol zeigte dieser die charakteristischen roten Nadeln des Bleisalzes der Dithiobenzoesäure und den richtigen Wert bei der Bleibestimmung.

0,2480 g gaben 0,1466 g $PbSO_4$.

	Berechnet für $Pb(C_6H_5.CS_2)_2$:	Gefunden:
Pb	40,32	40,39 %.

Die Umwandlung in das harzartige Zwischenprodukt, aus welchem mit alkoholischem Alkali die Dithiobenzoesäure erhalten wird, erfolgt auch in der Kälte (also ohne Zerlegung der Verbindung durch die Wärme). Man läßt diese Verbindung mehrere Tage lang mit Persulfid (rohem oder destilliertem) stehen,

schüttelt öfters um, wäscht das klebrige Produkt aus und verfährt dann weiter, wie oben angegeben.

Dibenzaltrisulfidhydrat, $C_6H_5.CH(OH).S.S.S.CH(OH).C_6H_5$.

Die Darstellung erfolgt aus 20 g frisch destilliertem Benzaldehyd und 6,5 ccm reinem, durch Ausfrieren gewonnenem Hydrotrisulfid genau wie bei der Disulfidverbindung. Die Reaktion verläuft hier unter geringerer Erwärmung, die beim Zusammengehen der Bestandteile auftretende Färbung ist weniger intensiv. Läßt man die Lösung der honigartigen Masse mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Schwefelkohlenstoff über Nacht im Eisschrank stehen, so scheiden sich weiße Kristalle aus, welche unter dem Mikroskop als lange, zum Teil verästelte Prismen, oft mit beiderseits aufgesetzten Pyramiden, erscheinen.

I. 0,2401 g gaben 0,4741 g CO_2 und 0,0967 g H_2O.
II. 0,1115 g gaben 0,2522 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2S_3$:	Gefunden: I.	II.
C	54,14	53,85	— %
H	4,55	4,50	— „
S	31,00	—	31,03 „.

Mol.-Gew.-Bestimmung kryoskopisch in Bromoform ($K = 144$).
30,40 g Bromoform, 0,1203 g Substanz, $\Delta = 0{,}265°$.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2S_3$:	Gefunden:
310,32	210.

Die Verbindung gleicht im Aussehen und im chemischen Verhalten dem Benzaldisulfidhydrat, nur ist sie weniger beständig. So zeigt sie eine viel größere Tendenz zur Abspaltung von Schwefel und läßt sich deshalb weder aus Schwefelkohlenstoff noch aus anderen Lösungsmitteln ohne Zersetzung umkristallisieren. Die große Zersetzlichkeit in Lösung geht auch aus dem bei der Molekulargewichtsbestimmung in Bromoform erhaltenen Resultat hervor. Das gefundene Gewicht weicht vom theoretischen um 100 ab, während bei der Disulfidverbindung beide nahezu übereinstimmen. In kaltem Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung wenig löslich. Das Dibenzaltrisulfidhydrat zersetzt sich bei 61,5°—65° unter Gelbwerden und Spaltung im Benzaldehyd und H_2S_3, welch letzteres weiter unter H_2S-Entwicklung zerfällt. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich tiefrot.

Mit wenig alkoholischem Kali erhält man wie bei der Disulfidverbindung eine gelbe, in Wasser lösliche, am Licht zersetzliche Substanz, wohl ebenfalls ein unbeständiges Polysulfid des Kaliums. Die Überführung in die harzartigen Kondensationsprodukte, welche zur Dithiobenzoesäure führen (durch Erwärmen in Gegenwart von Chlorzink oder durch Schütteln mit überschüssigem Persulfid in Gegenwart von Chlorzink), erfolgt ebenfalls wie bei der Disulfidverbindung.

Dianisaldisulfidhydrat,
$CH_3O.C_6H_4.CH(OH).S.S.CH(OH).C_6H_4.O.CH_3$.

Man versetzt 8 g frisch destillierten Anisaldehyd (Kp. 246° bis 247°) in der Kälte tropfenweise mit 1,75 ccm reinem Hydrodisulfid. Die Masse färbt sich unter Erwärmen bräunlich und wird allmählich zähe und honiggelb. Aus der Lösung im $1^1/_2$fachen Volumen Schwefelkohlenstoff erhält man weiße Kristalle, welche mit wenig kaltem Schwefelkohlenstoff gewaschen und auf Ton getrocknet werden.

I. 0,3679 g gaben 0,7509 g CO_2 und 0,1789 g H_2O.
II. 0,1471 g gaben 0,2011 g $BaSO_4$.
III. 0,1531 [1]) g gaben 0,2109 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4S_2$ (338,28)	Gefunden: I.	II.	III.	
C	56,77	55,67	—	—	%
H	5,36	5,44	—	—	„
S	18,96	—	18,76	18,88	„.

Die Substanz löst sich in warmem Schwefelkohlenstoff, am besten in Chloroform. Beim Erwärmen auf etwa 80° zerzetzt sie sich; bei etwa 110° ist alles zu einer rötlichen Flüssigkeit zusammengeschmolzen.

Dianisaltrisulfidhydrat,
$CH_3O.C_6H_4.CH(OH).S.S.S.CH(OH).C_6H_4.OCH_3$.

Die Darstellung erfolgt aus 15 g reinem Anisaldehyd und 3,6 ccm durch Ausfrieren gereinigtem Hydrotrisulfid in der gleichen Weise wie bei der Disulfidverbindung. Von den aus der Lösung im doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff er-

[1]) Mit Natriumperoxyd nach der Methode von Pringsheim bestimmt.

haltenen Kristallen wäscht man die letzten Spuren von anhängendem Schwefelkohlenstoff mit wenig eiskaltem Petroläther weg und trocknet (etwa eine Viertelstunde lang) auf Ton im Vakuum über Paraffin.

I. 0,2961 g gaben 0,5543 g CO_2 und 0,1386 g H_2O.
II. 0,1287 g gaben 0,2284 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4S_3$ (370,35):	Gefunden: I.	II.
C	51,84	51,03	— %
H	4,90	5,23	— „
S	25,97	—	24,40 „.

Die einmal aus warmem Schwefelkohlenstoff umkristallisierte Substanz aus Anisaldehyd und rohem, schwefelhaltigem Wasserstoffpersulfid gab folgende Zahlen für Schwefel:

0,2338 g Substanz gaben 0,4434 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
25,97	26,05 %.

Die Verbindung bildet weiße Nadeln. Sie ist sehr unbeständig. Schon bei 25° beginnt sie zusammenzusintern, bei 47°—55° schmilzt sie vollständig unter Zersetzung zusammen. Kleine äußere Anstöße vermögen ihre Zersetzung einzuleiten. Bisweilen ist beim Wegnehmen des Korkstopfens vom Präparatenröhrchen der gesamte Inhalt desselben unter spontaner Zersetzung herausgeschleudert worden. Auch in Lösungsmitteln zersetzt es sich rasch unter Schwefelabscheidung, am wenigsten rasch in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Mit verdünnter Kalilauge bilden sich gelbes Kaliumpolysulfid, Anisaldehyd und etwas Schwefel. Verdünnte Salzsäure bewirkt allmählich Zersetzung. Beim Eintragen in konzentrierte Salzsäure ist deutlich neben dem Aldehydgeruch der Geruch nach Wasserstoffpersulfid wahrzunehmen. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt intensive Rotfärbung.

Dicinnamaldisulfidhydrat,
$C_6H_5.CH{:}CH.CH(OH).S.S.CH(OH).CH{:}CH.C_6H_5$.

Beim Zimtaldehyd gelang es uns nicht immer, zu kristallisierten Additionsverbindungen zu gelangen. Vielleicht hängt dieses mit der C=C-Doppelbindung des Aldehyds zusammen. Wie in den vorhergehenden Abhandlungen gezeigt wurde, ver-

mag eine solche Doppelbindung mit Wasserstoffpersulfiden in Gegenwart von Kondensationsmitteln Schwefel anzulagern. Möglicherweise bildeten sich hier manchmal Gemische mit solchen Schwefeladditionsverbindungen, welche die Kristallisation erschwerten. — Zur Darstellung der obigen Verbindung wurden 10,6 g Zimtaldehyd im gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff gelöst; die Flüssigkeit wurde filtriert und allmählich unter Abkühlung mit 1,9 ccm reinem destillierten Hydrodisulfid versetzt. Bei längerem Stehen in der Kälte fällt die Verbindung fast weiß und kristallinisch aus. Man wäscht mit wenig kaltem Schwefelkohlenstoff, worauf sie rein weiß erscheint, und trocknet auf Ton.

0,1832 g gaben 0,4347 g CO_2 und 0,0891 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2S_2$ (330,25):	Gefunden:
C	65,40	64,68 %
H	5,49	5,45 „ .

Die Verbindung beginnt bei 26° zusammenzusintern und zersetzt sich zwischen 37° und 40°. In Lösungsmitteln tritt bald Dissoziation ein. Die Verbindung addiert Brom. Bisweilen wurden statt der festen Substanz dicke, trübe, gelbliche Flüssigkeiten erhalten, aus denen sich auch bei starkem Abkühlen nichts Festes abschied.

Dicinnamaltrisulfidhydrat,
$C_6H_5.CH:CH.CH(OH).S.S.S.CH(OH).CH:CH.C_6H_5$.

Man löst 10,6 g destillierten und gut getrockneten Zimtaldehyd im gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff und gibt zur eventuell filtrierten Flüssigkeit allmählich unter Kühlung 2,4 ccm reines Hydrotrisulfid. Nach 12 Stunden scheidet sich in der Kälte in geringer Menge eine weiße Krystallmasse aus, die auf Ton getrocknet wird.

I. 0,1289 g gaben 0,2746 g CO_2 und 0,0629 g H_2O.
II. 0,1345 g gaben 0,2638 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2S_3$ (362,35):	Gefunden: I.	II.
C	59,61	58,11	— %
H	5,01	5,43	— „
S	26,55	—	26,91 „ .

Die Verbindung war bisweilen, vielleicht infolge eines geringen Gehalts an Verunreinigungen, so unbeständig, daß sie

schon auf dem Wege vom Wägezimmer zum Verbrennungsraum dissoziiert. Sie fängt bei 26° an, sich gelb zu färben und zersetzt sich unter Blasenbildung bei etwa 35°. Sie addiert Brom.

Verbindungen von Salicylaldehyd mit Hydropersulfiden.

Die Verbindungen mit Salicylaldehyd konnten nicht in analysenfähigem Zustand erhalten werden. Es entstehen sowohl mit Hydrodisulfid als auch Hydrotrisulfid nach schwacher Färbung der Flüssigkeit Additionsprodukte, sie sind aber nur bei tiefen Temperaturen (etwa unter $-10°$) beständig und scheiden sich aus stark abgekühlten Schwefelkohlenstofflösungen in farblosen Kristallen aus. Beim Versuch, sie zu isolieren, zersetzen sie sich auf dem Absaugtrichter. Kühlt man bei der Einwirkung der Persulfide auf Salicyldehyd nicht ab, so scheidet sich aus den Lösungen nur reiner Schwefel in langen Kristallen ab.

Bemerkung zu der Abhandlung von K. Endell[1]): „Der Säuregehalt des Moorwassers“;

von

H. Stremme.

Angesichts der großen Zahl fossiler Moore ist es für den Geologen von nicht unbeträchtlicher Bedeutung, zu wissen, wie und wodurch Moorwässer auf Gesteine einwirken. Überall sieht man im Zusammenhange mit den Mooren stark ausgelaugte Gesteine, weit verbreitet sind Neubildungen namentlich von Spateisenstein. Beim Studium dieser Auslaugungen, die bis zur Bildung von Porzellanerde aus feldspathaltigen Gesteinen fortschreiten können, suchte ich die Frage zu beantworten, welches Agens im Moorwasser diese starke Wirkung hervorbringt. Ich verfuhr dabei nach einer Methode, die ich im Jahre 1908 folgendermaßen schilderte[2]): „Ich habe ... die Wasser von 5 Mooren, Hoch-, Zwischen- und Flachmooren,

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 414—422.

[2]) Stremme, Über Kaolinbildung. Z. prakt. Geologie 1908, S. 126.

der Umgegend Berlins untersucht. Die Proben wurden möglichst bald nach der Entnahme filtriert, wenn angängig noch an demselben Tage, und sofort die Titration auf Säure unternommen. Die fast farblosen oder bis braungelb gefärbten Wasser waren zwischen 0,0007- und 0,0025fach normal sauer. Der Säuregehalt nahm mit steigender Wassertemperatur ab. Die färbende organische Substanz war kolloidal, sie blieb im Dialysator diesseits der Membran zurück, während die Säure hindurchging. Die Wasser gaben mit Baryt- und Kalkhydrat Niederschläge, die sich in Salzsäure unter Perlenbildung auflösten." Aus diesen und anderen Eigenschaften schloß ich, daß Kohlensäure im Moorwasser vorhanden sei, und zwar konnte ich von Säuren nur diese nachweisen.

In seiner in der Überschrift zitierten Abhandlung, wie er andeutet, einem Auszuge aus seiner Arbeit über die Zersetzungserscheinungen basischer Eruptivgesteine unter Mooren, kommt Endell zu dem Ergebnis: „100 ccm Moorwasser des roten und schwarzen Moores in der Rhön sind 0,007 n-HCl sauer; 100 ccm Moorwasser des Paulsborner Moores 0,0063 n-HCl sauer. Im Paulsborner Moorwasser besteht die ganze Acidität aus freier Kohlensäure. Die braungefärbten Humuskolloide bleiben beim Dialysieren diesseits der Membran zurück und reagieren nicht sauer. Das zersetzende Agens im Moorwasser ist in diesem Falle die freie Kohlensäure." Endell hat also nach der vor zwei Jahren von mir angewandten Methode der Trennung von Säure und Humuskolloiden im Moorwasser ebenfalls freie Kohlensäure festgestellt. Endell zitiert zwar meine Arbeit mit den Worten, „Stremme konnte in einigen Fällen CO_2 feststellen", aber nicht, daß er lediglich nach der von mir angegebenen Methode gearbeitet hat. Daß er diese Methode in der Tat von mir hat, beweist er selbst in seiner Arbeit über die Zersetzungserscheinungen basischer Eruptivgesteine unter Mooren[1]) mit den Worten: „Auf Veranlassung des Herrn H. Stremme habe ich die Zersetzungserscheinungen basischer Eruptivgesteine untersucht, die sie durch Überlagerung von Torf, Braunkohle und Steinkohle erleiden."

[1]) N. Jahrb. f. Mineral. (1910), XXXI, 3.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XCII. Triphenylmethylchlorid, Diphenylcarbaminchlorid, Cyanurbromid in ihren Wirkungen als Säurehalogenide; [1])

von

E. v. Meyer.

Nicht ohne Interesse ist ein vergleichendes Studium von Umwandlungen, bei denen die in der Überschrift genannten Verbindungen den Charakter von Säurehalogeniden zeigen.

Das Triphenylmethylchlorid: $C(C_6H_5)_3Cl$, enthält, wie so manche Untersuchung schon gezeigt hat, das Chlor in sehr reaktionsfähiger Bindung, das Diphenylcarbaminchlorid: $(C_6H_5)_2N.CO.Cl$, in derselben Art gebunden, wie die Säurechloride, jedoch durch die stickstoffhaltige Gruppe in seiner Reaktionsfähigkeit abgeschwächt. Herr P. Fischer hatte in einer 1905

---

[1]) Anmerkung des Herausgebers:

Infolge der mächtig anwachsenden chemischen Literatur sollten alle Autoren ernstlich bestrebt sein, ihre Abhandlungen so kurz, wie nur möglich, abzufassen. In einem demnächst von den Redaktionen der wichtigsten chemischen Zeitschriften an ihre Hrn. Mitarbeiter ergehenden Aufrufe wird die Bitte um kurze Fassung der Beiträge näher begründet werden.

In der folgenden Mitteilung sind die Ergebnisse von 3 Dissertationen sehr kurz zusammengestellt. Zugleich ist bei der Angabe der analytischen Werte eine Kürzung versucht, die den Hrn. Fachgenossen hiermit zur Beurteilung und zur Benutzung empfohlen wird. In Abhandlung 1. sind in bisher üblicher Weise, jedoch tunlichst gekürzt, die Analysenzahlen zu finden. In Abh. 2. 3. 4. ist eine noch kürzere Zusammenstellung dieser Werte nach einem mir von Hrn. Kollegen J. Bredt (Aachen) gemachten, sehr dankenswerten Vorschlage versucht worden; ohne besondere Erläuterung ergibt sich aus den Angaben Alles, was man zu erfahren wünscht. Welche Kürzung damit gewonnen wird, zeigt der Vergleich mit der bisher üblichen Art der Zusammenstellung: man schlage z. B. S. 290 dieses Bandes auf, wo je eine Bestimmung von C, H, N in 6 Zeilen zusammengefaßt ist, während die gleichartigen Analysen in der neuen Fassung nur 3 Zeilen beanspruchen. E. v. M.

veröffentlichten Dissertation[1]) das Triphenylmethylchlorid in der oben erwähnten Richtung geprüft, Hr. A. Nicolaus das Diphenylcarbaminchlorid (od. Diphenylharnstoffchlorid) in einer 1907 abgeschlossenen Arbeit[2]) untersucht. In kurzen Auszügen sind ihre Ergebnisse mitgeteilt, im Anschluß daran die Resultate einer ähnlich gerichteten Untersuchung von Fr. Näbe über das Cyanurbromid.[3])

---

1. P. Fischer: Über Triphenylmethylchlorid.

Die Einwirkung des Chlorids auf stickstoffhaltige basische Verbindungen ist durch folgende Beispiele ergänzt worden:

Triphenylmethylchlorid und Harnstoff. — Während Äthylderivate des Harnstoffs nur auf Umwegen darstellbar sind, wirken die beiden Komponenten in kochender Pyridinlösung leicht auf einander ein; das beim Erkalten ausgeschiedene Produkt ist nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein, und zwar Di-Triphenylmethylharnstoff: $CO(NH.C(C_6H_5)_3)_2$.

0,143 Subst.		0,450 CO_2	0,073 H_2O.
Berechnet	$C_{39}H_{32}N_2O$	86,03 %	5,88 %
Gefunden		85,85 „	5,72 „.

Während Harnstoff mit seinen zwei Aminogruppen den Ersatz von 2 At. Wasserstoff zuläßt, wird im Methylharnstoff und im Phenylharnstoff unter gleichen Bedingungen nur 1 At. ersetzt. Der Methyl-Triphenylmethylharnstoff: $CO(NHCH_3)(NHC(C_6H_5)_3)$, bildet feine verfilzte Nadeln (263° F. P.), der Phenyl-Triphenylmethylharnstoff: $CO(NHC_6H_5)(NH.C(C_6H_5)_3)$, feine Nadeln von 242° F. P.

Analyse des ersteren: 0,1461 Subst. 10,9 ccm N (8° u. 748 mm Dr.) = 8,88 % N, berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O$ 8,86 %.

Derivat des Phenylharnstoffs: 0,1376 Subst. 9,0 ccm N (13°, 764 mm) = 7,73 % N, berechnet für $C_{25}H_{22}N_2O$ = 7,41 %.

---

[1]) Triphenylchlormethan in seinen chemischen Wirkungen als Säurechlorid (Dresden 1905).

[2]) A. Nicolaus: Zur Kenntnis des Diphenylcarbaminsäurechlorids (Borna-Leipzig, 1907).

[3]) Dissertation: Zur Kenntnis des Cyanurbromids (Borna-Leipzig, 1907).

Aus Schwefelharnstoff und Triphenylmethylchlorid gelingt es, wenn beide in Pyridinlösung im Verhältnis von 3 Mol. des ersteren zu 1 Mol. Chlorid erhitzt werden, neben zuerst auskristallisierendem Dithioharnstoff-Pyridinhydrochlorid: $(CSN_2H_4)_2C_5H_5N.HCl$ (derbe Prismen von 176° F. P), den Triphenylmethyl-Thioharnstoff: $CSN_2H_3.C(C_6H_5)_3$, in bei 217° schmelzenden Prismen zu gewinnen.

0,1445 Subst. 0,3994 CO_2 0,0745 H_2O.
0,1913 Subst. 14,4 ccm N (12° u. 756 mm Dr.).

$C_{20}H_{18}N_2S$.	Berechnet	C 75,47	H 5,66	N 8,81
	Gefunden	C 75,38	H 5,77	N 8,85

Triphenylmethylphtalimid:[1] $C_6H_4\begin{matrix}CO\\>\\CO\end{matrix}N.C(C_6H_5)_3$,

läßt sich durch Erhitzen von Phtalimidkalium und Triphenylmethylchlorid (auf 200°) gewinnen: aus Alkohol rhombische Tafeln, F. P. 172°.

Aus sekundären Basen, wie Pyrrol, Piperidin, entstehen leicht die entsprechenden Abkömmlinge, wenn die in Benzol gelösten Basen mit dem Chlorid zusammentreffen: Triphenylmethyl-Pyrrol: $C_{23}H_{19}N = C_4H_4N.C(C_6H_5)_3$, kristallisiert aus Alkohol-Benzol in rosa gefärbten Nadeln (F. P. 258°), Triphenylmethyl-Piperidin: $C_{24}H_{25}N = C_5H_{10}N.C(C_6H_5)_3$, aus Alkohol in weißen Nadeln (F. P. 153°).

Mit Pyridin und mit Chinolin vereinigt sich das Chlorid in benzolischer Lösung leicht zu gut kristallisierenden Additionsprodukten: Triphenylmethylpyridiniumchlorid: $C_{24}H_{20}NCl = C_5H_5N.C(C_6H_5)_3.Cl$, farblose Prismen, F. P. 171°, Triphenylmethylchinoliniumchlorid: $C_{28}H_{22}NCl = C_9H_7N.C(C_6H_5)_3.Cl$, Prismen von 163° Schmelzpunkt. Beide Verbindungen zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von salzsaurem Pyridin, bzw. Chinolin und Triphenylcarbinol; mit Alkohol entsteht der Äthyläther des Carbinols. — Die Lösungen der beiden farblosen Chloride in heißem Pyridin sind intensiv gelb gefärbt, wohl infolge der Spaltung in Triphenylmethyl- und Chlor-Ionen.

[1] In betreff der analytischen Belege dieser und der folgenden Verbindungen vergl. Dissertation S. 13—18.

Triphenylmethylchlorid und Phenole.

Durch Zusammensschmelzen von Chlorid mit Phenol und mit Resorcin entstehen nicht die Äther des Triphenylcarbinols, vielmehr tritt mit dem Chlor ein At. Wasserstoff des Kernes aus: Mit Phenol bildet sich das von v. Baeyer und Villiger[1]) aus Triphenylcarbinol erhaltene p-Oxytetraphenylmethan: breite Nadeln, F. P. 280°, $C(C_6H_5)_3.C_6H_4(OH)$:

$$C(C_6H_5)_3Cl + C_6H_5(OH) = HCl + C.(C_6H_5)_3.C_6H_4(OH).$$

0,1174 Subst.	0,3823 CO_2	0,065 H_2O
Ber. $C_{25}H_{20}O$.	C 89,28	H 5,95
Gefunden	C 88,81	H 6,2

Das Acetat bildet glänzende, bei 174° schmelzende Nadeln.

Das aus Resorcin in gleicher Weise erhaltene Dioxytetraphenylmethan: $C(C_6H_5)_3C_6H_3(OH)_2$, ist ein Kristallpulver, F. P. 268°.

0,1312 Subst.	0,4082 CO_2	0,0426 H_2O
Ber. $C_{25}H_{20}O_2$.	C 85,24	H 5,68
Gefunden	C 84,90	H 5,68

Triphenylmethylchlorid und Mercaptane.

Wie ein wahres Säurechlorid reagiert das Chlorid schon in benzolischer oder ätherischer Lösung mit den Mercaptanen (Thioalkoholen) unter Bildung von Thioäthern:

$$C(C_6H_5)_3Cl + R.SH = HCl + C(C_6H_5)_3.SR.$$

Das mit Methylmercaptan gewonnene Methyl-Triphenylmethylsulfid: $C(C_6H_5)_3SCH_3$, kristallisiert aus Alkohol in schmalen Blättchen (F. P. 105°), die Äthyl-Verbindung: $C(C_6H_5)_3SC_2H_5$, in breiten, seideglänzenden Nadeln (F. P. 125°).

Analyse der Methylverb.	0,198 Subst.	0,6014 CO_2	0,1152 H_2O
	Berechnet $C_{20}H_{18}S$.	C 82,75	H 6,21
	Gefunden	C 82,80	H 6,50
Analyse der Äthylverb.	0,184 Subst.	0,5582 CO_2	0,113 H_2O
	Berechnet $C_{21}H_{20}S$.	C 82,90	H 6,58
	Gefunden	C 82,74	H 6,85

Aus Thioessigsäure und dem Chlorid (in kochender Benzollösung) erhält man das von Wheeler[2]) auf anderem Wege dargestellte Triphenylmethylthioacetat: $C(C_6H_5)_3S.COCH_3$,

[1]) Ber 35, 3018. [2]) Centr.-Bl. 1901, II, 1116.

in Prismen (F. P. 138°), aus Thiophenol unter gleichen Bedingungen das Triphenylmethyl-Phenylsulfid: $C(C_6H_5)_3SC_6H_5$, in derben Prismen (F. P. 105°).

0,1054 Subst.	0,3283 CO_2	0,0542 H_2O
Ber. $C_{25}H_{20}S$.	S 85,22	H 5,68
Gefunden	C 84,95	H 5,75

Triphenylmethylchlorid und p-Toluolsulfinsäure wirken in alkoholischer Lösung (auf 130° erhitzt) so auf einander ein, daß neben Aldehyd Triphenylmethan entsteht; der zuerst entstandene Äthyläther des Triphenylcarbinols hat sich also gespalten:

$$C(C_6H_5)_3OC_2H_5' = CH_3.COH + C(C_6H_5)_3H.$$

Statt des Chlorids konnte auch Triphenylcarbinol mit dem gleichen Ergebnis unter Rückgewinnung der Sulfinsäure verwandt werden.

Mit p-toluolsulfinsaurem Natrium lieferte das Chlorid in Benzollösung neben Chlornatrium eine Verbindung, die man als p-Tolyl-Triphenylmethylsulfon: $C_6H_4(CH_3).SO_2C(C_6H_5)_3$, ansehen kann: Prismen von 173° F. P. Ihre Zersetzbarkeit durch Wasser in Triphenylcarbinol und p-Toluolsulfinsäure zeigt, daß die sonst für Dialkylsulfone beobachtete Beständigkeit durch das elektronegative Triphenylmethyl aufgehoben ist.

0,190 Subst.	0,5477 CO_2	0,0955 H_2O
Ber. $C_{26}H_{22}SO_2$.	C 78,4	H 5,53
Gefunden	C 7865	H 5,62

Triphenylmethylchlorid und Alkylmagnesiumhalogenide.

Das sonst sehr gefällige Grignardsche Reagens hat sich in Wechselwirkung mit Triphenylmethylchlorid nur in einigen Fällen bewährt. So setzt sich das in Äther befindliche Benzylmagnesiumchlorid glatt um zu Benzyltriphenylmethan:

$$\begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ | \\ MgCl \end{matrix} + C(C_6H_5)_3Cl = MgCl_2 + \begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ | \\ C(C_6H_5)_3 \end{matrix}.$$

Das nach dem Zusatz von verdünnter Salzsäure in Äther gelöste Produkt wird nach dem Verdunsten des Äthers aus Essigester in rhomboëdrischen Tafeln von 140° F. P. gewonnen.

0,106 Subst.	0,3631 CO_2	0,0661 H_2O
Ber. $C_{26}H_{22}$.	C 93,41	H 6,60
Gefunden	C 93,42	H 6,98

Dieselbe Verbindung, auf anderem Wege früher dargestellt, wurde von Klinger und Lonnes als Fluorenderivat aufgefaßt, jedoch mit Unrecht; denn sie liefert durch energische Oxydation (Chromsäure in Eisessig) Triphenylcarbinol; ein Phenylbenzylfluoren könnte nicht dazu führen.

Aus p-Chlorbenzylmagnesiumchlorid und Triphenylmethylchlorid entstand unter den gleichen Bedingungen p-Chlorbenzyltriphenylmethan: $C(C_6H_5)_3.CH_2C_6H_4Cl$, in farblosen Nadeln (F. P. 172°).

0,1325 Subst.	0,4106 CO_2	0,0674 H_2O
Ber. $C_{26}H_{21}Cl$.	C 84,66	H 5,7
Gefunden	C 84,53	H 5,7

Das nächstliegende Beispiel der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid und Triphenylmethylchlorid, die zur Bildung von Tetraphenylmethan führen sollte, zeigt einen anderen Verlauf: es entsteht neben Diphenyl Gombergs „Triphenylmethyl", das sich durch den Luftsauerstoff, der nicht ausgeschlossen wurde, in das Peroxyd verwandelt, gemäß folgender Gleichungen:

$$2\,C_6H_5MgBr + 2\,C(C_6H_5)_3Cl = 2\,Mg\begin{matrix}Br\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5\\|\\C_6H_5\end{matrix} + [C(C_6H_5)_3]_2$$

$$[C(C_6H_5)_3]_2 + O_2 = (C_6H_5)_3C.O.O.C.(C_6H_5)_3.$$

Das Peroxyd, feine Nadeln von 186° F. P., zeigte die richtige Zusammensetzung:

0,1012 Subst.	0,326 CO_2	0,0538 H_2O
Ber. $C_{38}H_{30}O_2$.	C 88,03	H 5,80
Gefunden	C 87,85	H 5,96

---

2. A. Nicolaus: Über Diphenylcarbaminchlorid: $(C_6H_5)_2N.CO.Cl$.

Dieses Chlorid, von Michler[1]) aus Chlorkohlenoxyd und Diphenylamin in Ligroinlösung dargestellt und Diphenylharnstoffchlorid genannt, ist schon zu mancherlei Reaktionen ver-

[1]) Ber. 8, 1665; 9, 710.

wendet worden.[1]) Die folgenden Versuche sollen zur Vervollständigung dieses Bereiches dienen.

Als Darstellungsmethode bewährte sich die von Erdmann und Huth[2]) angegebene, die das Diphenylamin in Chloroformlösung mit Phosgen in Reaktion bringt und als Säure bindendes Mittel Pyridin anwendet.

Das Additionsprodukt von Diphenylcarbaminchlorid und Pyridin: $C_5H_5N.CON(C_6H_5)_2.Cl$, bildet aus alkoholischer Lösung mit Äther ausgeschieden, große Nadeln (F. P. 107°), färbt sich an der Luft schnell rot. Sein Platinchlorid-Doppelsalz bildet hellbraune Nädelchen (Zersetz.-P. 170°), sein Pikrat hellgelbe feine Nadeln (F. P. 161°). Durch Zufügen überschüssiger Jodkaliumlösung zu dem in Alkohol gelösten Chlorid entsteht das schwer lösliche Jodid in feinen Nadeln (F. P. 182°).

Das Diphenylcarbaminchlorid setzt sich mit Alkoholen zu Estern direkt sehr langsam um, bei Gegenwart sehr geringer Mengen Alkali oder Cyankalium sehr leicht. Das früher aus Diphenylamin und Chlorkohlensäureester dargestellte Diphenylcarbaminsäure-Äthyl: $(C_6H_5)_2N.COOC_2H_5$, in rhombischen Täfelchen (F. P. 72°) aus verdünntem Alkohol kristallisierend, wird durch kurzes Erhitzen der alkoholischen, mit Natrohydrat versetzten Lösung gebildet, durch Wasser abgeschieden.

0,1035 Subst. 0,2847 CO_2 0,0616 H_2O.
0,1939 „ 10,1 ccm N bei 14° u. 757 mm Dr.
$C_{15}H_{15}O_2N$. Gef. f. C_{15} + 0,22 H_{15} + 0,33 N + 0,27

Bezüglich der Art, die analytischen Ergebnisse in tunlichster Kürze wiederzugeben, sei auf die Note in der voraufgehenden Abhandlung S. 521 hingewiesen.

Der auf gleiche Art dargestellte Methylester kristallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen (F. P. 86°); der Isopropylester schmilzt bei 117°.

Diphenylcarbaminchlorid und Aminoverbindungen.

Diphenylcarbaminphenylhydrazin (Diphenylsemicarbazid):[3]) $(C_6H_5)_2N.CO.NH.NH.C_6H_5$, entsteht glatt durch

[1]) Literatur s. Dissertation, S. 6 flg. [2]) Dies. Journ. [2] **56**, 6.
[3]) Über die isomere α-substituierte Verbindung s. Rupe u. Labhardt, Ber. **33**, 246.

Zusammenbringen von 2 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Chlorid in Benzollösung neben salzsaurem Phenylhydrazin; der Niederschlag wird zur Entfernung des letzteren mit angesäuertem Wasser ausgekocht, der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert; es bildet feinkristallinische Blättchen. Mit konz. Schwefelsäure färbt es sich schwach karminrot, nach Zusatz von Natriumnitrit grün.

0,1338 Subst. 0,370 CO_2 0,0677 H_2O
0,1064 „ 13,0 ccm N bei 18° u. 755 mm Dr.
$C_{19}H_{17}ON_3$. Gef. f. C_{19} + 0,17 f. H_{17} + 0,06 f N_3 + 0,16

Mit Essigsäureanhydrid gekocht, liefert das Hydrazinderivat das Monoacetylprodukt: $(C_6H_5)_2N.CO.N(COCH_3).NH.C_6H_5$, in feinen Nadeln (F. P. 165°).

Diphenylcarbaminphenylnitrosohydrazin: $(C_6H_5)_2NCO.N.(NO).NHC_6H_5$, durch vorsichtige Einwirkung von Natriumnitrit auf das Hydrazinderivat entstehend, bildet feine gelbliche Nadeln (F. P. 131°), ist höchst unbeständig.

0,0998 Subst. 14,7 ccm N bei 19° u. 749 mm Dr.: $C_{19}H_{16}O_2N_4$ f. N_4 — 0,19.

Azodiphenylcarbaminphenyl: $(C_6H_5)_2N.CO.N:NC_6H_5$, durch Oxydation des Diphenylcarbaminphenylhydrazins (in alkoholischer Lösung) mit Eisenchlorid leicht erhalten, scheidet sich in hellroten Nadeln (F. P. 138°) ab, die sich in konz. Schwefelsäure mit tief karminroter Farbe lösen, welche durch Zusatz von Wasser sofort verschwindet.

0,1254 Subst. 0,3498 CO_2 0,0621 H_2O
0,0949 „ 11,8 ccm N bei 22° u. 760 mm Dr.
$C_{19}H_{15}ON_3$. Gef. f. C_{19} + 0,3 H_{15} + 0,55 N_3 + 0,14

Diphenylcarbaminchlorid und Aminosäuren[1]) treten am besten in Wechselwirkung, wenn die Natriumsalze letzterer (bzw. Ester) mit dem Chlorid in Acetonlösung reagieren.

α-Diphenyluramido-Propionsäure:

$$\begin{matrix} CH_3CH.COOH \\ | \\ NH.CO.N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$$

wurde z. B. durch Kochen eines Gemisches von 4,4 g α-Amidopropionsäure, 11,6 g Chlorid und 60 ccm n-Natronlauge mit überschüssigem Aceton gewonnen; nach Abdestillieren des

[1]) Über die Anwendung von Glykokoll s. Ber. 38, 2359.

letzteren wird durch Ansäuern die Verbindung als rotbraunes, erstarrendes Öl abgeschieden; aus verdünntem Alkohol (und Tierkohle) erhält man wasserhelle rhombische Täfelchen (F. P. 149°).

0,1319 Subst. 0,2495 CO_2 0,0514 H_2O
0,1009 Subst. 11,4 ccm N bei 11° u. 748 mm Dr.
$C_{16}H_{16}O_3N_2$ f. C_{16} – 0,02 H_{16} + 0,08 N_2 + 0,28

α-Diphenyluramido-Capronsäure:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2CH.COOH$$
$$\cdot$$
$$NH.CO.N(C_6H_5)_2$$

wird in gleicher Weise aus Leucin (α-Amidocapronsäure) dargestellt, bildet silberglänzende Blättchen (F. P. 52°).

0,1269 Subst. 9,5 ccm N bei 21° u. 754 mm Dr.
$C_{19}H_{22}O_3N_2$ f. N_2 – 0,14.

Die aromatischen Aminosäuren lassen sich auf diese Weise nicht in die Harnstoffderivate überführen; die Umwandlung gelingt aber durch Anwendung der Ester, die mit dem Chlorid mittels Zinkstaub sich kondensieren lassen; man darf nur die Temperatur nicht zu hoch kommen lassen, da sonst ein anderes Produkt entsteht (s. w. u.).

o-Diphenyluramidobenzoesäure-Äthylester:

$$C_6H_4.NH.COOC_2H_5$$
$$\cdot$$
$$CO.N(C_6H_5)_2$$

durch kurzes Erwärmen eines Gemisches gleicher Mol. Anthranilsäureester und Chlorid mit überschüssigem Zinkstaub auf etwa 100° gebildet, wird mit Alkohol ausgezogen und daraus in langen weißen Nadeln (F. P. 108°) erhalten.

0,1472 Subst. 0,3941 CO_2 0,075 H_2O
0,1594 Subst. 10,6 ccm N bei 11° und 750 mm Dr.
$C_{22}H_{20}O_3N_2$ f. C_{22} – 0,31 H_{20} + 0,21 N_2 + 0,01

Die durch Verseifen mit alkohol. Kali gewonnene freie Säure kristallisiert aus verd. Alkohol in Prismen (F. P. 178°).
0,1637 Subst. 12,1 ccm N bei 16° u. 750 mm: $C_{20}H_{16}O_3N_2$ f. N_2 + 0,07.

Aus Diphenylcarbaminchlorid und Zinkstaub allein entsteht durch Erhitzen auf 120°—125° unter heftiger Reaktion und starker HCl-Entwickelung eine schmierige Masse, die, mit Alkohol ausgekocht, eine schwer lösliche, derb kristallinische Verbindung liefert (F. P. 177°). Der Versuch wurde unter-

nommen, um das noch unbekannte Tetraphenyl-Oxamid durch Entziehung von Chlor aus 2 Mol. des Chlorids zu gewinnen.

Trotz zahlreicher, unter sich gut stimmender Analysen, ist es nicht möglich gewesen, die Zusammensetzung der Verbindung sicher abzuleiten (gef. C 80,4, H 5,8, N 7,8%; Mol.-Gew. nach der Siedemethode: 367). Sicher sind 2 Mol. des Chlorids zusammengetreten, um die höchst beständige Verbindung zu bilden.

Mit Hilfe der Barbier-Grignardschen Reaktion läßt sich das Chlor des Diphenylcarbaminchlorids durch Alkyle ersetzen, so daß Abkömmlinge von Säureamiden entstehen. Man läßt zu der Ätherlösung der betr. organischen Magnesium-Verbindung das in Äther gelöste Chlorid zufließen, erwärmt schließlich und gibt das Ganze zu mit Salzsäure versetztem Eiswasser; aus dem Äther gewinnt man das gesuchte Produkt. Auf diese Weise wurde aus Äthylmagnesium-Jodid das Diphenylpropionamid: $C_2H_5.CON(C_6H_5)_2$, in guter Ausbeute gewonnen: kleine derbe Kristalle (F. P. 58°), aus n-Propylmagnesiumbromid das Diphenylbutyramid: $C_2H_5.CH_2.CON(C_6H_5)_2$: feine Nadeln (F. P. 47°), endlich das Diphenylbenzamid: $C_6H_5CON(C_6H_5)_2$ (Nadeln von 176° F. P.) aus Phenylmagnesiumbromid.

Die Zusammensetzung dieser 3 Verbindungen wurde durch Ermittelung ihres Stickstoff-Gehaltes bestimmt. Ihre Entstehung ergibt sich aus der allgemeinen Gleichung:

$$R'.MgHlg + (C_6H_5)_2N.CO.Cl = R'.CO.N(C_6H_5)_2 + Mg\begin{matrix}Hlg\\Cl\end{matrix}.$$

Diphenylcarbamincyanid: $(C_6H_5)_2N.CO.CN$.

Da bei Gegenwart von Weingeist und Chlorid das Cyankalium wie Alkali wirkt, indem der Äthylester entsteht (siehe S. 527), so muß, um Cyan an Stelle des Chlors einzufügen, Cyankalium direkt, und zwar in großem Überschuß, mit dem Chlorid innig verrieben und stundenlang bei etwa 180°—200° verschmolzen werden. Man behandelt die Schmelze mit Wasser und nimmt mit Äther das Produkt auf. Das mehrmals aus Alkohol umkristallisierte Cyanid bildet gelbliche

sandige Kristalle (F. P. 126°), ist in Äther, Alkohol schwer, in Benzol, Ligroin leichter löslich. Ausbeute 20—30%. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es in Diphenylamin, Kohlensäure und Cyanwasserstoff zerlegt.

0,1104 Subst. 0,3049 CO_2 0,0503 H_2O

0,1233 Subst. 12,8 ccm N bei 12° u. 760 mm Dr.

$C_{14}H_{10}ON_2$ f. C_{14} — 0,4 H_{10} + 0,6 N_2 — 0,3

Das Amidoxim aus obigem Cyanid:

$$(C_6H_5)_2N.COC\begin{matrix}=NOH\\ \diagdown NH_2\end{matrix},$$

wird in bekannter Weise durch Erwärmen gleicher Mol. Hydroxylamin und Cyanid in alkohol. Lösung auf 60°—80° erhalten; es scheidet sich in Nadeln (F. P. 222,5°) aus, die in Alkohol ziemlich leicht, in Äther, Benzol, Ligroin kaum löslich sind.

Bei Gegenwart von Ammoniak nimmt das Cyanid in alkohol. Lösung die Elemente von 1 Mol. Schwefelwasserstoff auf unter Bildung von dem Thioamid: $(C_6H_5)_2N.CO.CS.NH_2$, das sich bei genügender Konzentration in prismatischen Nadeln (F. P. 220°) abscheidet.

0,0988 Subst. 9,4 ccm N bei 13° u. 762 mm Dr.

$C_{14}H_{12}OSN_2$ f. N_2 + 0,28

Das obige Cyanid ist das Diphenylderivat des im monomolekularen Zustande bisher unbekannten Cyancarbonamids[1]), $NH_2.CO.CN$; die Anlagerungsprodukte lassen sich vom Diphenyl-Oxamid ableiten. —

3. Fr. Näbe: Zur Kenntnis des Cyanurbromids.

Die Cyanur-Halogenide $(CN)_3Hlg_3$ stehen nach ihrem chemischen Verhalten zwischen den Acyl- und Alkyl-Halogeniden; sie nähern sich, obwohl Abkömmlinge der Cyanursäure, mehr noch den Alkylverbindungen, das obige Bromid etwa dem Tribrompropan: $C_3H_5Br_3$. —

Die bisher mangelhafte Darstellung des Cyanurbromids wurde dadurch wesentlich verbessert, daß man naszierenden

[1]) Vergl. Weddige, dies. Journ. [2] 10, 215.

Bromwasserstoff auf die benzolische Lösung von Bromcyan einwirken ließ;[1]) letzteres brauchte hierbei nicht rein zu sein und unterlag größtenteils der Polymerisierung, so daß 70% bis 80% Cyanurbromid gewonnen wurden. Zur Herstellung der ganz reinen Verbindung kristallisiert man das Produkt aus sehr viel kochendem Benzol um; es ist in letzterem bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich (2,78 Teile in 1000 Teilen Benzol). Für die meisten Zwecke ist das Rohprodukt rein genug.

I. Cyanurbromid und Aminoverbindungen.

Bei den in ähnlicher Richtung angestellten Versuchen von A. W. Hofmann[2]) und Klason[3]) usw. wurde Cyanurchlorid angewandt, welches sich vom Bromid bei einigen Reaktionen dadurch unterschied, daß von den drei Chloratomen das dritte schwieriger substituiert wurde, als das letzte Bromatom des Cyanurbromids. Es sei bemerkt, daß bei der Umsetzung des letzteren mit primären, auch mit einigen sekundären Basen leicht Abkömmlinge des Melamins: $(CN)_3(NH_2)_2$ entstanden, wenn nicht der basische Charakter zu stark abgeschwächt war; so reagierten Trichloranilin und Dinitranilin nicht auf das Bromid, während Anisidin und p-Amidophenol Produkte lieferten, die noch 1 At. Brom enthielten. Tertiäre Basen lagern sich an das Cyanurbromid unter Bildung zersetzlicher Verbindungen an.

Cyanurtrihydrazid: $(CN)_3(NH.NH_2)_3$ (Triamidomelamin), gleichzeitig von H. Finger aufgefunden und kurz beschrieben[4]), entsteht durch Eintragen von Cyanurbromid in überschüssige Hydrazinlösung (etwa 10% N_2H_4-haltig) unter Erwärmung als weißer, bei 300° noch nicht geschmolzener Niederschlag, in den gewöhnlichen Solventien unlöslich:

0,0459 Subst. 30 ccm N bei 22° u. 754 mm Dr.: $C_3H_9N_9$ f. N_9 — 0,19.

Durch Kochen dieser Verbindung mit Wasser spaltet sie Hydrazin ab, ohne jedoch ein Endprodukt bestimmter Zusammensetzung zu liefern. Durch Erhitzen mit Benzaldehyd

[1]) Über die Einzelnheiten s. Dissert. S. 3 folg.
[2]) Ber. 18, 2780.
[3]) Dies. Journ. [2] 33, 294. [4]) Das. 75, 103.

(1 g Trihydrazid und 2 g Aldehyd) in alkohol. Lösung auf 150° gelang die Gewinnung einer Verbindung, die nach dem Auskochen mit Alkohol analysiert und als Monobenzal-Derivat des Trihydrazids: $(CN)_3(NHNH_2)_2(NHN:CHC_6H_5)$, erkannt wurde; es schmilzt noch nicht bei 300°.

0,087 Subst. 0.1473 CO_2 0,0411 H_2O
0,047 Subst. 20,0 ccm N bei 17° u. 748 mm Dr.
$C_{10}H_{13}N_9$ f. C_{10} — 0,15 H_{13} + 0,28 N_9 — 0,06.

Das von Fries[1]) aus Cyanurchlorid und Phenylhydrazin über das Chlor enthaltende Zwischenprodukt $(CN)_3(NHNHC_6H_5)_2Cl$ schon dargestellte Cyanur-tri-Phenylhydrazid: $(CN)_3(NH.NHC_6H_5)_3$, läßt sich schon bei mäßiger Temperatur direkt aus Cyanurbromid und Phenylhydrazin bei Gegenwart von Äther gewinnen (mit 89 % Ausbeute). Die Analyse ergab genau mit der Formel $C_{21}H_{21}N_9$ übereinstimmende Werte.

Cyanur-tri-o-Chloranilid: $(CN)_3(NHC_6H_4Cl)_3$, (Tri-Chlorphenylmelamin), bildet sich beim Kochen einer Benzollösung von o-Chloranilin (12,2 g) und Cyanurbromid (5 g) neben bromwasserstoffsaurem o-Chloranilin; das Filtrat von letzterem enthält die Verbindung, die aus verdünntem Eisessig in langen Nadeln (F. P. 161°) kristallisiert. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, schwer in Alkohol, Äther.

0,10 Subst. 0,0938 AgCl; 0,0825 Subst. 13,3 ccm N bei 15° u. 744 mm
$C_{21}H_{15}N_6Cl_3$ f. Cl_3 — 0,08 f. N_6 — 0,1

Das aus der Lösung der Verbindung in konz. Salzsäure mit Platinchlorid erhaltene Doppelsalz: $(C_{21}H_{15}N_6Cl_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$, bildet hexagonale Prismen.

0,2076 Subst. 0,0297 Pt. — 0,42 Subst. verloren bei 120° 0,0109 H_2O.
f. Pt — 0,01 f. $2H_2O$ — 0,05

Cyanur-Tri-Dichloranilid: $(CN)_3(\overset{1}{N}HC_6H_3\overset{2-4}{Cl_2})_3$ (Hexachlortriphenylmelamin), wie die vorige Verbindung sich bildend, ist neben dem aus Benzol abgeschiedenen bromwasserstoffsauren Dichloranilin enthalten, welches mit heißem Wasser entfernt wird; der Rückstand kristallisiert aus Eisessig in langen Nadeln (F. P. 261°). Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Benzol unlöslich.

[1]) Ber. 19, 2060.

0,10 0,1532 AgCl. — 0,1043 Subst. 13,2 ccm N bei 15° u. 768 mm.

$C_{21}H_{12}N_6Cl_6$ f. Cl_6 — 0,07 f. N_6 — 0,06

Während das Dichloranilin leicht und regelrecht mit Cyanurbromid reagiert, übt das analog substituierte Dinitroderivat des Anilins darauf keine Wirkung aus. — Dagegen bildet das m-Nitranilin mit dem Bromid in Benzollösung gekocht, das

Cyanur-trinitrophenyl-melamin: $(CN)_3(\overset{1}{N}HC_6H_4\overset{3}{N}O_2)_3$, welches nach dem Auskochen des Niederschlages mit Wasser und mit Eisessig als in fast allen Solventien unlösliches Produkt zurückblieb.

0,1189 Subst. 0,2245 CO_2 0,0328 H_2O

0,0845 Subst. 18,5 ccm N bei 15° u. 768 mm.

$C_{21}H_{15}N_9O_6$ f. C_{21} — 0,04 H_{15} + 0,02 N_9 + 0,02

Auch Naphtylamin tritt mit Cyanurbromid leicht in Wechselwirkung (in Benzollösung) und liefert das aus Alkohol in schönen Nadeln (F. P. 225°) kristallisierende

Tri-α-Naphtyl-Melamin: $(CN)_3(NHC_{10}H_7)_3$, welches in Äther, Benzol kaum, in Alkohol, Eisessig schwer löslich ist.

0,0703 Subst. 0,2024 CO_2 0,0299 H_2O

0,0898 Subst. 12,9 ccm N bei 15° u. 749 mm Dr.

$C_{33}H_{24}N_6$ f. C_{33} — 0,02 H_{24} 0,0 N_6 — 0,08

Die sekundären Basen: Methyl- und Benzyl-Anilin wirken in Benzollösung normal auf Cyanurbromid ein; während die Bromwasserstoff-Salze derselben sich ausscheiden, bleiben die Melaminderivate in Benzol gelöst und werden durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt:

Tri-Methylphenyl-Melamin: $(CN)_3(N.CH_3.C_6H_5)_3$, bildet lange Nadeln (F. P. 115°), ist in den gewöhnlichen organischen Solventien leicht löslich.

0,08 Subst. 0,2132 CO_2 0,0429 H_2O

0,0871 Subst. 16 ccm N bei 15° u. 749 mm Dr.

$C_{24}H_{24}N_6$ f. C_{24} — 0,03 H_{24} — 0,05 N_6 + 0,01

Tri-Benzylphenyl-Melamin: $(CN)_3N(CH_2.C_6H_5)C_6H_5$, kristallisiert in kleinen Prismen (F. P. 120°), ist in Alkohol und Äther schwer, in Benzol, Eisessig leicht löslich.

0,1009 Subst. 0,2987 CO_2 0,0514 H_2O

0,1093 Subst. 12,8 ccm N bei 14° u. 740 mm Dr.

$C_{42}H_{36}N_6$ f. C_{42} — 0,02 H_{36} — 0,06 N_6 — 0,1

Die zwei primären Basen: p-Amidophenol und dessen Methylderivat, p-Anisidin, vermögen, in kochender Benzollösung, mit Cyanurbromid nur unter Ersatz von 2 At. Brom zu reagieren, so daß Monobromcyanurverbindungen entstehen:

Cyanur-Di-p-Oxyanilidbromür: $(CN)_3(NHC_6H_4OH)_2Br$, in dem bei der Reaktion entstandenen Niederschlag enthalten, wird nach Entfernen des bromwasserstoffsauren p-Amidophenols mit heißem Wasser, aus Eisessig umkristallisiert; es bildet kleine Prismen (F. P. 275°, unter Zersetzung), ist in Alkohol, Eisessig schwer, in Benzol kaum löslich.

0,10 0,0501 AgBr. — 0,1023 Subst. 16,7 ccm N bei 13° u. 738 mm.

$C_{15}H_{12}N_5O_2Br$ f. Br — 0,07 N_5 — 0,02

Cyanur-Di-p-Anisidid-bromür: $(CN)_3(NHC_6H_4.OCH_3)_2Br$, ähnlich, wie die vorige Verbindung, in Nadeln erhalten, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen, ist in Alkohol, Äther kaum, in Benzol, Eisessig schwer löslich.

0,1022 Subst. 0,0477 AgBr. — 0,092 Subst. 14,1 ccm N bei 16° u. 738 mm.

$C_{17}H_{16}N_5O_2Br$ f. Br — 0,05 N_5 — 0,15

Kurz sei erwähnt, daß sowohl Benzidin, wie p-Phenylendiamin mit Cyanurbromid (in kochender Benzollösung) wie die einbasischen primären Amine reagieren, also unter Bildung der folgenden Melaminderivate:[1]) $(CN)_3(NH.C_6H_4.C_6H_4NH_2)_3$ und $(CN)_3(NH.C_6H_4.NH_2)_3$.

Cyanurbromid und Pyridin treten in Benzollösung leicht zu einem Additionsprodukt zusammen, das jedoch gegen Licht und Wasser sehr empfindlich ist; es gelang, aus der mit heißem Wasser behandelten Verbindung ein bromhaltiges Cyanurderivat, mutmaßlich: $(CN)_3(NC_5H_4)_2Br$, zu gewinnen.

o-Amidobenzoesäure und ihr Methylester treten mit Cyanurbromid in Benzollösung so in Wechselwirkung, daß 1 At. Br des letzteren unangegriffen bleibt. Die aus der Amidosäure erhaltene Verbindung: $(CN)_3(NHC_6H_4COOH)_2Br$ schmilzt bei 197°, die aus dem Ester gewonnene ist ebenfalls kristallinisch; ihre Zusammensetzung ist analytisch sicher gestellt (s. Dissert. S. 28 flg.).

[1]) Vergl. Dissert. Näbe, S. 25 flg.

Auch mit Harnstoff (3 Mol.) kann Cyanurbromid so reagieren, daß ein Melaminderivat, und zwar Tricarbamin-Melamin, $(CN)_3(NH.CONH_2)_3$, entsteht; man schmilzt die Komponenten bei etwa 130°—140° (½ Stunde lang) und kocht das Produkt mit Wasser aus; der Schmelzpunkt des Rückstandes lag über 300°, seine Zusammensetzung entspricht obiger Formel.

0,1136 Subst. 0,1193 CO_2 0,0348 H_2O
0,0955 Subst. 41,5 ccm N bei 20° und 756 mm Dr.
$C_6H_9N_9O_3$ f. C_6 + 0,4 H_9 — 0,1 N_9 + 0,04

II. Überführung von Cyanurbromid in Cyanurtrialkylverbindungen.

Nach Angaben von Merz und Weith[1]), sowie Klason[2]), tritt Cyanurchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid nicht in Wechselwirkung, während die folgenden Versuche zeigen, daß Cyanurbromid damit Kyaphenin: $(CN)_3(C_6H_5)_3$, bildet, auch mit Homologen und Analogen des Benzols gleichartig reagiert. Scholl und Nörr[3]) hatten beobachtet, daß schon Bromcyan unter gleichen Bedingungen, offenbar nach vorausgegangener Polymerisation, sogen. Kyanidine liefert.

Cyanurtriphenyl, Kyaphenin: $(CN)_3(C_6H_5)_3$, entsteht in guter Ausbeute (72%) durch längeres Kochen von Cyanurbromid (10 g), Benzol (20 g) und Aluminiumchlorid (20 g) in Schwefelkohlenstoff (10 g). Nach dem Übertreiben der flüssigen Teile mit Wasserdampf und Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure wurde dieser aus Eisessig umkristallisiert: kleine Prismen, F. P. 231°.

0,073 Subst. 8,6 ccm N bei 13° u. 764 mm. — $C_{21}H_{15}N_3$ f. N_3 + 0,2.

Cyanur-p-Tritolyl, p-Kyatolin: $(CN)_3(C_6H_4CH_3)_3$, auf gleiche Weise aus Cyanurbromid und Toluol entstehend (Ausbeute gegen 80%), ließ sich am besten aus einem Gemisch von Toluol (2 Tln.) und Alkohol (1 Tl.) umkristallisieren: Seideglänzende Nadeln, F. P. 275°—276°.

0,1247 Subst. 12,5 ccm N bei 12° u. 761 mm. — $C_{24}H_{21}N_3$ f. N_3 — 0,05.

---

[1]) Ber. **10**, 756. [2]) Dies. Journ. [2] **35**, 82.
[3]) Ber. **33**, 1053.

Durch langes Erhitzen der Verbindung, die von Glock[1]) auf anderem Wege erhalten wurde, mit Salzsäure (auf 220°) entstand p-Toluylsäure.

Cyanur-o-Trixylyl (o-Kyanxylin): $(CN)_3(C_6H_3(CH_3)_2)_3$, gleich der vorigen Verbindung mittels o-Xylol und Cyanurbromid in guter Ausbeute (76 %) erhalten, bildet kleine, gegen 210° schmelzende Nadeln, spaltet sich, mit Salzsäure auf 220° erhitzt, in Ammoniak und 1,2,4-Dimethylbenzoesäure (F.P. 163°).

0,0615 Subst. 5,6 ccm N bei 12° u. 760 mm. — $C_{27}H_{27}N_3$ f. N_3 + 0,1.

Cyanur-m-Trixylyl, wie voriges mit m-Xylol dargestellt, und aus Aceton umkristallisiert, bildet farblose Blättchen (F. P. 155°); Ausbeute 81 %; es lieferte als Spaltungsprodukt (mit Salzsäure) die 1,3,4-Dimethylbenzoesäure (F. P. 128°).

0,1335 Subst. 12,2 ccm N bei 12° u. 760 mm. — $C_{27}H_{27}N_3$ f. N_3 + 0,15

Während Scholl und Nörr die gleichen Kyanidine mittels Bromcyan gewinnen konnten, erhielten sie bei Anwendung von Anisol und Bromcyan unter gleichen Bedingungen nicht das entsprechende Kyanidin, sondern Anisylnitril $C_6H_4(OCH_3).CN$ (neben p-Bromanisol). — Mit Hilfe des Cyanurbromids gelang es, unter denselben Umständen, wie oben, in guter Ausbeute (90 %) das Cyanur-Trianisyl: $(CN)_3(C_6H_4OCH_3)_3$ zu gewinnen: aus Eisessig Kristalle von 115° F. P., in den meisten Solventien unlöslich. Seine Konstitution ergab sich aus der Bildung von Anissäure durch Erhitzen mit Salzsäure.

0,1507 Subst. 13,4 ccm N bei 13° u. 752 mm. — $C_{24}H_{21}N_3O_3$ f. N_3 — 0,1.

Cyanur-α-Trinaphtyl (α-Kyanaphtin): $(CN)_3(C_{10}H_7)_3$, aus Naphtalin, Cyanurbromid, Aluminiumchlorid (in Schwefelkohlenstoff) entstehend, bildet durch Ausfällen aus siedender Benzollösung mit Petroläther Kristalle von unscharfem Schmelzpunkt (190°—200°); Ausbeute 83 %. Durch Spaltung mit alkoholischem Kali (bei 200°) erhielt man α-Naphtoesäure.

0,0685 Subst. 0,2164 CO_2 0,0273 H_2O

0,0957 Subst. 7,2 ccm N bei 10° u. 766 mm Dr.

$C_{33}H_{21}N_3$. Gef. f. C_{33} — 0,12 H_{21} — 0,1 N_3 — 0,05

Cyanurtriäthyl: $(CN)_3(C_2H_5)_3$, das von Otto und Voigt[2]) aus Dichlorpropionitril dargestellt worden ist, läßt sich aus

[1]) Ber. 21, 2665. [2]) Dies. Journ. [2] 36, 87.

Cyanurbromid mit Hilfe der Grignardschen Reaktion gewinnen. Zu dem Gemisch von Jodäthyl (15,5 g), Magnesium (2,5) und Äther (50 g) wurde fein gepulvertes Bromid (7,5 g) gegeben, einige Zeit lang erwärmt, dann auf Eis gegossen. Durch Ausäthern, Trocknen des Äthers mit Potasche und Verdunsten blieb ein gelbliches, zu feinen Kristallen erstarrendes Öl (F. P. 30°). Durch Erhitzen mit Salzsäure (150°) wurde als Spaltprodukt Propionsäure (als Silbersalz) nachgewiesen.

0,1315 Subst. 28,5 ccm N bei 12° u. 745 mm. — $C_9H_{15}N_3$ f. N_3 — 0,24.

XCIII. Notiz über eine Bildungsweise von Diphenylmethan und Homologen desselben;[1]

mitgeteilt von

E. v. Meyer.

Die Angabe von P. Schickler[2], daß durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Benzyläthyläther in Benzollösung ein dem erwarteten Stilben isomerer Kohlenwasserstoffs: $C_{14}H_{12}$, entstehe, ist dahin zu berichtigen, daß Diphenylmethan: $CH_2(C_6H_5)_2 (= C_{13}H_{12})$ gebildet wird, indem das Benzol sich beteiligt; das Äthoxyl des Äthers geht z. T. in Äthylen, z. T. in Phosphorsäureester über:

$$C_6H_5CH_2OC_2H_5 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5.CH_2.C_6H_5 (+ C_2H_4 \text{ usw.})$$

In der Tat entsteht keine Spur des sonst in guter Ausbeute erhältlichen Kohlenwasserstoffs, wenn statt Benzol Ligroin als Lösungsmittel verwendet wird. Die Hauptmenge der aus der Benzollösung gewonnenen Verbindung siedet zwischen 257° und 262°, schmilzt bei 26°—26,5°. Ihre Analyse ergab zwar fast 1% C zu viel, aber den richtigen H-Gehalt (+ 0,1). Die kryoskopische Molekulargewichts-

---

[1]) Aus der Dr. Ing. Dissertation von B. Zschimmer (Borna-Leipzig, 1909): Zur Kenntnis der Kondensationen von Alkoholen und Äthern mit Kohlenwasserstoffen und Phenolen, S. 6 flg.

[2]) Dies. Journ. [2] 58, 369 flg.

Bestimmung (in Benzol) stimmte sehr gut auf den Wert $C_{13}H_{12}$ (gef. 172, ber. 168).

Durch Oxydation des Diphenylmethans mit Chromsäure in Eisessig wurde Benzophenon von 47,5° F. P. gewonnen, daraus durch Behandeln mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung das Benzophenonoxim: $(C_6H_5)_2C:NOH$ von 140° F. P.

0,1552 Subst. 9,7 ccm N bei 14° u. 763 mm Dr.

$C_{13}H_{11}NO$ f. N + 0,1

Ein weiterer Beweis für die Identität der obigen Verbindung mit Diphenylmethan wurde durch Nitrierung derselben (nach Staedel[1]) erbracht; es gelang, als Hauptprodukt das Di-p-dinitrophenylmethan (in Benzol unlöslich) und daneben Tetranitrodiphenylmethan zu isolieren: das erstere in langen Nadeln (F.P. 182,5°), das andere in kleinen Prismen (F. P. 172°).

Dinitroderivat. 0,1455 Subst. 14,1 ccm N bei 15° u. 750 mm:
$C_{13}H_{10}N_2O_4$ f. N_2 + 0,18

Tetranitroderivat. 0,1478 Subst. 21,2 ccm N bei 20° u. 748 mm:
$C_{13}H_8N_4O_8$ f. N_4 — 0,18

Phenyl-p-Tolylmethan (p-Benzyltoluol): $CH_2.C_6H_5.(C_6H_4.CH_3)$, entsteht leicht durch Wechselwirkung von Benzyläthyläther, Toluol und Phosphorsäureanhydrid; die Hauptfraktion siedete bei 278°—280°. Durch Nitrieren (HNO_3 1,53 sp. G.) wurde das p-Dinitrobenzyltoluol[2]) in dünnen Nadeln (F. P. 137°) erhalten, seine Zusammensetzung durch Bestimmung des Stickstoffs ermittelt.

Analog wurde bei Anwendung von Naphtalin an Stelle von Benzol, Toluol das Phenyl-α-Naphtylmethan (α-Benzylnaphtalin): $CH_2.C_6H_5.C_{10}H_7$ gewonnen (F. P. 59°, Siedep. gegen 350°).

Aus Abkömmlingen des Benzyläthyläthers ließen sich nach der gleichen Methode die entsprechenden Diphenylmethanderivate gewinnen: z. B. aus p-Chlorbenzyläther das p-Chlordiphenylmethan: $CH_2.C_6H_4Cl.C_6H_5$, das durch Überführung in das p-Chlorbenzophenon: $CO.C_6H_4Cl$.

---

[1]) Ann. Chem. 218, 340.

[2]) Zincke, Ber. 5, 682.

C_6H_5 (mit CrO_3 in Eisessig) nachgewiesen wurde: glänzende Blättchen, 71° F. P.

0,1499 Subst. 0,098 AgCl: $C_{13}H_9ClO$ f. Cl — 0,2.

Wird zu der oben beschriebenen Reaktion der Äthyläther des Benzhydrols (in Benzollösung) angewandt, so bildet sich in befriedigender Ausbeute Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$.

0,111 Subst. 0,3794 CO_2 0,067 H_2O

$C_{19}H_{16}$ f. C_{19} — 0,18 H_{16} + 0,2

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

105. Gasanalytische Messungen mit der Drucklibelle;

von

Ernst Mohr.

(Vorläufige Mitteilung.)

Sehr kleine Gasdruckdifferenzen kann man mit Flüssigkeitsmanometern, deren Schenkel nur sehr schwach ansteigen, bequem und genau messen. Recknagel[1]), A. Töpler[2]) und M. Töpler[3]) haben mittels solcher Manometer sehr interessante vergleichende Gasdichtebestimmungen ausgeführt. Zur Messung des geringen Wasserstoffgehaltes des technischen elektrolytischen Sauerstoffs habe ich eine vereinfachte Töplersche Drucklibelle benutzt, mittels deren die Dichte des zu untersuchenden Sauerstoffs mit der des wasserstofffreien Sauerstoffs verglichen wurde. Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes: Man füllt ein enges, vertikal stehendes, oben offenes Glasrohr von der Höhe h (vergl. die schematische Fig. 1) mit

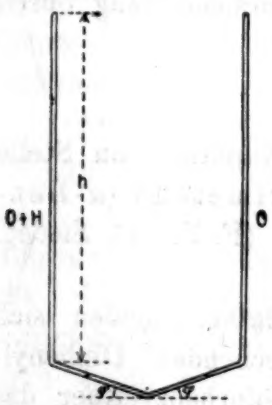


Fig. 1.

[1]) Recknagel, Ann. Phys. 2, 291 (1877).
[2]) A. Töpler, Ann. Phys. 56, 607 (1895).
[3]) M. Töpler, Ann, Phys. 57, 311 (1896).

dem zu untersuchenden, trockenen, wasserstoffhaltigen Sauerstoff, und ein zweites, in gleicher Höhe neben dem ersten befestigtes Glasrohr von gleichen Dimensionen mit demselben Sauerstoff, der jedoch vor seinem Eintritt in dieses Glasrohr eine glühende Platinkapillare und eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche passiert hat. Verbindet man nun die unteren Enden der beiden Rohre mit einem Knierohr, dessen beide Schenkel mit der Horizontalebene den kleinen Winkel φ einschließen, so wird die im Knierohr enthaltene Petroleumsäule aus ihrer Gleichgewichtslage ein wenig nach der Seite des mit dem wasserstoffhaltigen Sauerstoff gefüllten Steigrohrs verschoben, da reiner Sauerstoff schwerer ist, als wasserstoffhaltiger. Bezeichnet man die Verschiebung der Petroleumsäule mit M, das spezifische Gewicht des Petroleums mit D_p und die Dichte der in den beiden Steigrohren enthaltenen Gase, gemessen bei 0° und 760 mm Druck, mit D_1 und D_2 (ausgedrückt in Gramm pro Kubikcentimeter), so ist, wenn die Messung bei 0° und 760 mm ausgeführt wird,

$$2\,M.\sin\varphi.D_p = h.(D_1 - D_2).$$ [1])

Unter anderen Druck- und Temperaturverhältnissen muß auf der rechten Seite der Gleichung noch ein Korrektionsglied angefügt werden. Wenn bei 18° und 750 mm Druck das eine der 180 cm hohen Steigrohre mit reinem Sauerstoff, das andere mit solchem Sauerstoff gefüllt ist, der 1,0 Volumprozent Wasserstoff enthält, wenn ferner $D_p = 0{,}811$ und $\sin\varphi = 0{,}05$ ist ($\varphi = 2°\ 52'$), ergibt sich für M 0,275 mm.

Ein mit Okularmikrometer versehenes Mikroskop von etwa 20-facher Vergrößerung läßt diese Meniskusverschiebung so groß erscheinen, daß einem Skalenteil des Okularmikrometers etwa 0,2 % Wasserstoff entspricht. Da die Größe der Meniskusverschiebung leicht bis auf ein Zehntel eines Skalenteils abgeschätzt werden kann, ist zu erwarten, daß man den Wasserstoffgehalt des Sauerstoffs auf diesem Wege etwa auf 0,02 % genau muß ermitteln können. Die Töplerschen Versuche zeigen, daß das Petroleum im Knierohr die hier zu messenden

---

[1]) Dieser Gleichung liegt die zwar nicht streng richtige, aber hinreichend genau zutreffende Annahme zu Grunde, daß die Dichte der Gase in den vertikalen Rohren nach oben hin nicht merklich abnimmt.

minimalen Druckdifferenzen[1]) mit einer mehr als ausreichenden Genauigkeit anzeigt.

Zur Berechnung des Messungsresultats aus den Beobachtungen muß man die Höhe h der Steigrohre, die Dichte des Petroleums, den Winkel φ und den Wert eines Skalenteils des Okularmikrometers kennen. Außer dem Winkel φ kann man diese Größen mit den in chemischen Laboratorien vorhandenen Hilfsmitteln leicht bestimmen. Für die Messung von φ hat A. Töpler[2]) ein genaues, aber etwas umständliches Verfahren angegeben. Einfacher und für technische Zwecke genügend genau ist folgende Methode. Die obige Gleichung lautet umgeformt:

$$M = \frac{h.(D_1 - D_2)}{2 . \sin \varphi . D_p} = (D_1 - D_2).C.$$

Die Apparatenkonstante

$$C = \frac{h}{2 . \sin \varphi . D_p}$$

kann also durch Messung einer genau bekannten Gasdichtedifferenz mittels des Apparates selbst bestimmt werden. Zu einer solchen empirischen Aichung des Apparates eignet sich z. B. kohlensäurefreie, trockene Luft und wasserstofffreier, trockener Sauerstoff. Diese beiden Gase geben in dem oben skizzierten Apparate eine Druckdifferenz, die 10,176-mal größer ist, als die Druckdifferenz bei der Kombination von reinem Sauerstoff mit solchem Sauerstoff, der 1 % Wasserstoff enthält. Alle mit der Drucklibelle ausgeführten Messungen müssen nach den bekannten Principien auf Normaldruck und Normaltemperatur umgerechnet werden, damit sie miteinander vergleichbar werden. Bei den Aichversuchen sind diese Umrechnungen natürlich unerläßlich; bei den Wasserstoffbestimmungen werden sie, namentlich in der Technik, mit Rücksicht auf die sehr geringe Größe der Korrektionsglieder oft unter-

---

[1]) Eine Meniskusverschiebung um 0,275 mm (entsprechend 1 % Wasserstoff im Sauerstoff) zeigt eine Druckdifferenz von rund $2{,}2.10^{-6}$ Kilogramm pro Quadratzentimeter gleich $1{,}6.10^{-3}$ Millimeter Quecksilbersäule an. Die bei den Wasserstoffbestimmungen gemessene Druckdifferenz (s. S. 545) beträgt rund 1 Millionstel Atmosphäre, d. i. etwas mehr, als einer Quecksilbersäule von der Höhe eines halben Mikrons (Tausendstel Millimeter) entspricht.

[2]) A. Töpler, Ann. Phys. 34, 792 (1888).

bleiben können. Der geringe Stickstoffgehalt[1]) des technischen elektrolytischen Sauerstoffs (meist wohl weniger als 1 %) kann die Wasserstoffbestimmungen direkt nur um äußerst kleine Beträge verfälschen, indirekt durch Verfälschung der Apparatenkonstante um etwas größere Beträge; doch dürfte selbst in den ungünstigsten Fällen der Fehler der Wasserstoffbestimmungen 0,1 % Wasserstoff nicht erreichen.

Nun noch einige Angaben über den Apparat und seine Benutzung. Die zu untersuchenden Gase werden zunächst durch Schlangenrohre geleitet, die in Wasser von Zimmertemperatur liegen, und treten dann in ein Rohrsystem ein, welches in Fig. 2 im Grundriß dargestellt ist. Dieses Rohrsystem ist aus Glashähnen, Glasröhren und möglichst kurzen Kautschukschlauchverbindungen zusammengesetzt und wird durch Pappschirme gegen Bestrahlung möglichst geschützt. Die beiden Gase treten bei *A* und *B* ein und werden durch die *T*-Hähne den in Baumwolle eingewickelten, 180 cm hohen Steigrohren S_1 und S_2 zugeführt, aus denen sie oben in die Atmosphäre frei austreten. Während die Steigrohre mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt werden, stehen die Schenkel der Drucklibelle *L L*, welche beide in einer und derselben Vertikalebene liegen, durch die doppelt gebohrten Hähne E_1 und F_1 mit der Atmosphäre in direkter Verbindung; der Petroleumfaden befindet sich jetzt also in der Ruhelage. Der Nullpunkt der durch eine Schraube verschiebbaren Okularmikrometerskala wird genau auf den Scheitel eines der beiden Petroleummenisken in der Ruhelage eingestellt. Dann wird C_1 und D_1 in die Lage C_2 und D_2 gedreht, so daß die Gase nicht mehr in die Steigrohre eintreten, sondern nun bei *G* und *H* den Apparat verlassen. Wenn man nun durch Drehung

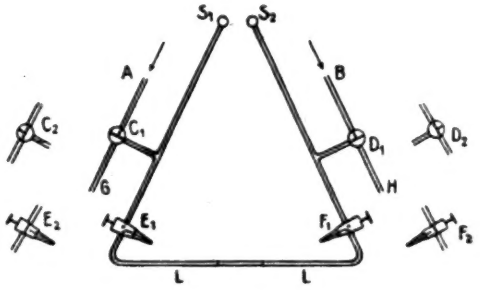


Fig. 2.

[1]) Es ist mir unbekannt, ob bezw. wieviel Stickstoff mit dem Sauerstoff aus den Elektrolyseuren austritt, oder ob er ganz oder teilweise erst später, z. B. im Gasometer, in den Sauerstoff gelangt.

von E_1 und F_1 in die Lage E_2 und F_2 die Libelle mit den Steigrohren verbindet, verschiebt sich der Petroleumfaden infolge der nun auf ihn einwirkenden Druckdifferenz aperiodisch in seine neue Gleichgewichtslage, die am Okularmikrometer abgelesen wird. Dann dreht man E und F wieder in die Lage E_1 und F_1 zurück, überzeugt sich, daß der Petroleummeniskus wieder genau in seine ursprüngliche Lage zurückkehrt, und leitet die zu untersuchenden Gase wieder in die Steigrohre durch Drehung der T-Hähne C und D in die alte Stellung C_1 und D_1. Schon nach kurzer Zeit sind die geringen Spuren fremder Gase und Dämpfe, die während der eigentlichen Messung aus der Libelle in die Rohrstücke ES_1 und FS_2 eingetreten waren, aus dem Apparat hinausgespült; der Apparat ist also sehr bald wieder zu einer neuen Messung fertig. Die Dauer einer einzelnen Messung einschließlich aller Hahndrehungen schätze ich auf etwa 30—40 Sekunden. Obwohl diese Zeit nur sehr kurz ist, könnte während derselben immerhin eine kleine Menge Luft in die oben offenen Steigrohre hineindiffundieren und das Gewicht der wirksamen Gassäulen in unkontrollierbarer Weise verändern; daher sind die Steigrohre oben nicht etwa einfach horizontal abgeschnitten, sondern rechtwinkelig umgebogen[1]). Diese horizontalen Enden der beiden Steigrohre sind etwa 20 cm lang; die beiden offenen Enden liegen unmittelbar nebeneinander und genau in gleichem Niveau.

Wenn man die Rohre, aus denen der Apparat zusammengesetzt wird, nicht unnötig weit wählt, und dafür sorgt, daß in den (möglichst kleinen) Waschflaschen keine strömungslosen Ecken und Gasräume vorkommen, so kann man den Apparat mit recht langsamen Gasströmen betreiben. Ich habe bei den Wasserstoffbestimmungen meist etwa 250 ccm Gas pro Stunde aus jedem Steigrohr austreten lassen. In der Technik wird es sich wohl empfehlen, die Strömungsgeschwindigkeit des wasserstoffhaltigen Sauerstoffs zu vergrößern, damit Änderungen in seiner Zusammensetzung möglichst bald in richtiger Größe angezeigt werden.

---

[1]) M. Töpler, Ann. Phys. 57, 312, 314 (1896).

Versuchsresultate:

Die 9 Aichversuche (Luft und wasserstofffreier Sauerstoff; letzterer bei allen Versuchen einer und derselben Stahlflasche entnommen) haben aus bisher noch nicht ganz aufgeklärten Gründen noch keine befriedigend übereinstimmenden Resultate geliefert. Die auf 18° und 750 mm reduzierten Meniskusverschiebungen schwankten zwischen 2,444 und 2,508 mm; diese Extreme weichen vom Mittelwert (2,477 mm) um rund 1,3 % seines Betrages nach oben und nach unten ab[1]).

Bei den 4 Wasserstoffbestimmungen (einer und derselben Sauerstoffprobe) betrugen die auf 18° und 750 mm reduzierten Meniskusverschiebungen: 1. 0,1009 mm; 2. 0,1016 mm; 3. 0,0946 mm; 4. 0,0987 mm[2]).

Auf Grund des Mittelwertes der Aichversuche ergibt sich für den Wasserstoffgehalt des untersuchten Sauerstoffs:[3])

1. 0,415 % H;
2. 0,418 % H;
3. 0,389 % H;
4. 0,406 % H.

Die Extreme weichen vom Mittelwert (0,407 % H) nach oben um 0,011 % H, nach unten um 0,018 % H ab. Diese Genauigkeit entspricht also ungefähr der oben schätzungsweise berechneten.

Der hier beschriebene, relativ billige Apparat eignet sich gut für technische Zwecke, da man mit ihm schnell und bequem genaue Resultate erhält. Ferner ist zu beachten, daß in der Technik der elektrolytische Sauerstoff wohl meist in der Weise untersucht wird, daß der Sauerstoff absorbiert und der

---

[1]) Aus den Dimensionen des Apparates, den Dichten des Petroleums, des Sauerstoffs und der Luft berechnet sich für 18° und 750 mm eine Meniskusverschiebung um 2,48 mm. Indessen ist dieser Wert nicht sehr sicher, da φ nur mittels eines ziemlich rohen Verfahrens bestimmt wurde.

[2]) Zu jedem einzelnen Aichversuch und zu jeder Wasserstoffbestimmung wurde der Apparat von neuem mit den zu vergleichenden Gasen gefüllt. Mit den Ablesungen wurde begonnen, wenn die Meniskusverschiebungen konstant geworden waren. Jeder hier mitgeteilte Wert ist der Mittelwert von meist 4—6 unter einander gut übereinstimmenden Einzelablesungen.

[3]) Das untersuchte Gas enthielt 99,2 % Sauerstoff.

zurückbleibende Gasrest gemessen wird. Da dieser Gasrest aus Wasserstoff und Stickstoff besteht, erfährt man über den Wasserstoffgehalt, auf den es gerade besonders ankommt, nichts genaues. Im Gegensatz hierzu wird bei der Untersuchung mit der Drucklibelle der Wasserstoffgehalt direkt gemessen. Allerdings erfordert die Drucklibelle, wie schon Töpler hervorhebt, eine Aufstellung auf erschütterungsfreiem Tisch und Fußboden. In meinem Arbeitszimmer genügt das Hin- und Hergehen einer Person, um alle Messungen mit der Drucklibelle unmöglich zu machen.

Ich beabsichtige, die Versuche mit dem hier beschriebenen Apparat fortzusetzen, um einige bisher noch nicht hinreichend berücksichtigte Fehlerquellen zu eliminieren.

Es braucht nicht weiter ausgeführt zu werden, daß der hier besprochene Apparat in der Technik eine vielseitige Verwendung finden kann.

Zur Theorie der Chinone;

von

Hermann Haakh.

Das p-Benzochinon hat die Eigenschaft, durch Addition anderer Körper stark farbige Komplexe zu bilden.[1]) Von diesen sind die Chinhydrone am längsten bekannt.

In neuerer Zeit wurde gefunden, daß die Chinone mit anorganischen Salzen und Säuren beständige farbige Additionsverbindungen geben.[2]) Auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen[3]) bilden die Chinone intensiv farbige Derivate.

Es ist möglich, diese scheinbar nicht zusammengehörenden Tatsachen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen, wenn man annimmt, daß das p-Benzochinon in zwei isomeren Formen, der benzoiden (Graebe) und der chinoiden (Fittig)

---

[1]) Es sei besonders auf die Arbeiten von A. Michael, dies. Journ. [2] 79, 418; 82, 297, 306 und die von Posner, dies. Journ. [2] 80, 270 hingewiesen.

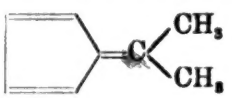
[2]) Kurt H. Meyer, Ber. 41, 2568 (1908).

[3]) Haakh, Ber. 42, 4594 (1909).

auftritt, und daß alle diese stark farbigen Abkömmlinge sich von der chinoiden Form ableiten.

Bei der Breite des Stoffes können nur einzelne Tatsachen herausgehoben werden, außerdem sei gleich eingangs auf die Verhältnisse bei den Nitrokörpern hingewiesen, die mit den hier behandelten Erscheinungen völlig übereinstimmen.[1])

Zunächst ist es auffallend, wie wenig intensiv die Farbe des p-Benzochinons selbst ist. Nicht nur, wenn man dasselbe mit jenen, seinen stark farbigen Derivaten vergleicht, sondern auch, wenn man es neben seine Konstitutionsverwandten stellt. p-Benzochinon ist in festem Zustand gelb, geschmolzen spielt die Farbe mehr ins Orangerot, reicht aber entfernt nicht an das leuchtende Orange des Dimethylfulvens[2])



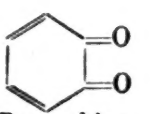
heran.

Die Isomerie der beiden Modifikationen des o-Benzochinons wird von Willstätter und Müller[3]) im Sinne der Formeln von Graebe und von Fittig durch das Bild

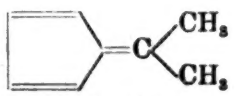
farbloses Chinon rotes Chinon

ausgedrückt. Man sieht, daß das p-Benzochinon sowohl für ein „ganzchinoides Fulven", wie für ein chinoides Diketon sehr wenig farbig ist und mit seiner Farbe nicht in die Zusammenstellung paßt:

p-Benzochinon, gelb



o-Benzochinon, rot



Dimethylfulven, leuchtend orangerot.

---

[1]) Hantzsch, Ber. 39, 3072 (1906); 40, 330 (1907); Willstätter u. Piccard, Ber. 41, 1458 (1908): Werner, Ber. 42, 4324 (1909).

[2]) Thiele, Ber. 33, 666 (1900); vergl. v. Baeyer, Ber. 38, 569 (1905). Hier soll jedoch an der Auffassung Thieles, wonach die Fulvene ihre Farbe den gekreuzten „aliphatischen" Doppelbindungen verdanken, festgehalten werden.

[3]) Ber. 41, 2580 (1908).

Nun gibt das p-Benzochinon etwa durch Erwärmen mit Acenaphten einen leuchtend zinnoberroten Körper, dessen Farbe beim Abkühlen wieder völlig verblaßt.[1]) Eine präzise Fragestellung nach einer Erklärung dieses Vorgangs dürfte etwa folgendermaßen lauten: Welche Umlagerung kann durch lose Addition eines Kohlenwasserstoffs beim p-Benzochinon „aliphatische" Doppelbindungen erzeugen, so daß ein intensiv farbiger, leicht wieder in seine farblosen Komponenten zerfallender Körper entsteht?

Die einfachste zur Erklärung ausreichende Antwort dürfte die sein, daß sich das Chinon aus der Superoxydform, in der es bei gewöhnlicher Temperatur, sei es ganz, sei es zum größten Teil[2]) vorliegt, in die Diketonform umlagert, und daß alle Derivate dieser Form intensiv farbige Körper sind.

Warum aber die Diketonform des p-Benzochinons nur in diesen Additionsverbindungen, wie sie in den Chinhydronen vorliegen (zu denen auch die Anlagerungsprodukte mit Salzen, Säuren und Kohlenwasserstoffen gerechnet werden) beständig ist, das wird einleuchtend, wenn man die benzoide und die chinoide Formel nach Thiele[3]) schreibt:

Man sieht, daß bei der Superoxydformel keine Partialaffinitäten des Sauerstoffs mehr vorhanden sind, während sich diese bei der Diketonform frei nach außen betätigen. Man kann annehmen, daß in diesen Partialaffinitäten auch ein Teil der im Ringe noch unverbrauchten Affinität zum Ausdruck kommt, so daß hier eine Steigerung der Partialaffinität eintritt, bis zu einer fast an die normale Bindungskraft einer freien Valenz reichenden Höhe. Gibt man diesen außerordentlich starken

[1]) Die Chinhydrone, welche Chloranil mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bildet (Haakh, Ber. 42, 4594 [1909]), haben sich bis jetzt auch dann nicht als einheitliche Körper fassen lassen, wenn sie wie bei Chloranil und Acenaphten bei gewöhnlicher Temperatur noch beständig sind. Es scheint sich um (feste) Lösungen zu handeln.

[2]) Die Reaktionen des p-Benzochinons sind ja z. T. mit der Diketonform leichter erklärbar.

[3]) Ann. Chem. 306, 132 (1899).

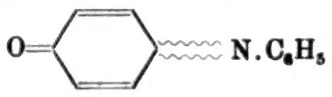
Partialaffinitäten des Carbonylsauerstoffs Gelegenheit, sich unter Bildung molekularer Verbindungen abzusättigen, so wird die Diketonform plötzlich zur stabilen, an die Stelle des fast farblosen Chinons treten die intensiv farbigen Abkömmlinge des ketoiden p-Benzochinons.

Gomberg[1]) führt schon aus, daß der Chinontypus

für den Eintritt der Tautomerisation eine vorausgehende Addition irgend einer anderen Substanz, z. B. Wasser, Säure oder Alkali erfordert.[2])

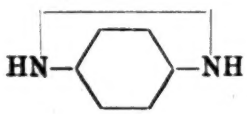
Die Untersuchungen Willstätters haben in der Reihe der wegen ihrer Beziehungen zu den Triphenylmethanfarbstoffen besonders wichtigen Chinonimine das überraschende Resultat gezeitigt, daß hier farbige und farblose Glieder existieren.

Willstätter und Pfannenstiehl[3]) meinen: „Die Existenz der gefärbten Reihe läßt sich am besten verstehen, wenn man in ihr, den Ideen v. Baeyers folgend, eine andere Natur der Doppelbindung annimmt, wie sie v. Baeyer ... für das Beispiel des Chinonphenylimins mit der Formel



ausgedrückt hat.“[4])

Betrachtet man dagegen die ungefärbten einfachen Chinonimine[5]) und ihre ungefärbten Salze als im Sinne der Formel



konstituiert, so läßt sich die Vertiefung der Farbe bei zunehmender Alkylierung durch ein Beständigwerden der farbigen ketoiden Iminform deuten. Von den Oxydationsprodukten der

---

[1]) Ber. 40, 1877 (1907).

[2]) Vergl. dagegen Kurt H. Meyer, Ber. 41, 2568 (1908).

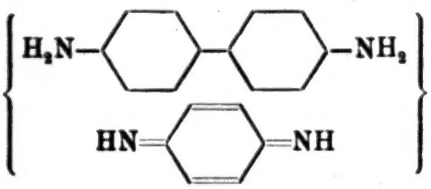
[3]) Ber. 38, 2244 (1905); vergl. auch Pringsheim, Ber. 38, 3354 (1905).

[4]) Vergl. jedoch Kehrmann, Ber. 38, 3777 (1905).

[5]) Vergl. die Zusammenstellung Willstätter u. Piccard, Ber. 41, 1458 (1908).

alkylierten Phenylendiamine können überhaupt nur die Chinhydrone leicht und nur schwer die reinen Chinonimine erhalten werden, so sehr ist bei ihnen die Neigung zur Chinhydronbildung gesteigert.

Jedoch auch vom Chinondiimin hat Schlenk[1]) tief farbige Chinhydrone erhalten, z. B. mit Benzidin den in rubinroten Nadeln kristallisierenden Körper, in welchem



also ein Derivat des ketoiden Chinondiimins anzunehmen ist.

Für die Leichtigkeit des Übergangs der benzoiden in die chinoide Form sind natürlich Eigenschaften und sonstige Bindungsverhältnisse der beiden superoxydartig gebundenen Atome von Einfluß. Außerdem ist für die Bildung und Größe des Chinhydronkomplexes die „molekulare" Affinität der beiden zum Chinhydron zusammentretenden Moleküle wichtig, eine Größe, von der auch die Farbtiefe des Chinhydrons abhängig zu sein scheint.[2])

So fand Schlenk bei seinen Chinhydronen zwar im allgemeinen ein Additionsverhältnis von 1 Molekül zu 1 Molekül, aber aus Chinon und p-Phenylendiamin erhielt er tiefblaue Kristalle der Zusammensetzung 5-Chinon + 2 p-Phenylendiamin.[3])

Auch die Triphenylmethanfarbstoffe lassen sich aufs einfachste als Chinhydrone deuten. Als Beispiel ist dann das Rosanilin mit einer ähnlich schon durch v. Georgievics[4]) aufgestellten Formel zu schreiben:

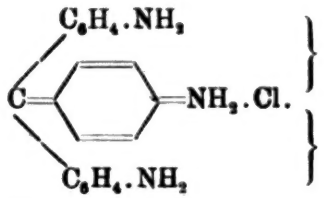
---

[1]) Ann. Chem. 368, 279 (1909).

[2]) Fecht, Ber. 41, 2983 (1908).

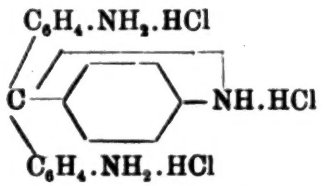
[3]) Das Rot von Wurster entsteht aus 1 Mol. Imoniumsalz + 1 Mol. Amin, das Blau aus 1 Mol. Imoniumsalz + 2 Mol. Amin. Willstätter u. Piccard, Ber. 41, 1467 (1908).

[4]) von Georgievics, Lehrbuch der Farbenchemie, 3. Aufl., 1907, S. 133.



Dabei deuten die Klammern das in den Triamidotriphenylmethanfarbstoffen bestehende doppelte Chinhydron an, das durch Salzbildung oder Acetylierung zum einfachen Chinhydron, d. h. zur Farbe des Diamidotriphenylmethanfarbstoffs übergeführt wird.[1])

Erst die Körper vom Typ



sind farblos, wobei jedoch intermolekular oder durch Säureaddition Bildung anderer Chinhydrone möglich wird.[2])

---

[1]) Vergl. jedoch das Hexamethylviolett, bei dem das Chinhydron nicht unter Salzbildung auseinander geht. Hantzsch, Ber. 33, 752 (1900).

[2]) Schmidlin, Centr.-Bl. 1904, S. 334, 444, hat wohl solche Körper erhalten.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1910.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 81 und 82.

Autorenregister.

Auwers, K., u. F. Eisenlohr, spektro-chemische Untersuchung. 1. Mitteilung: Über Refraktion u. Dispersion von Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern mit einem Paar konjugierter Doppelbindungen 82, 65.

Bamberger, E., Herrn G. Hellers neueste Versuche auf dem Gebiete der Anthranilchemie 81, 254; Berichtigung 81, 568.

Bloch, J., Fr. Höhn u. G. Bugge, über Wasserstoffperoxyd 82, 473. S. a. F. Höhn u. J. Bloch, sowie G. Bugge u. J. Bloch.

Böcker, E., über terpen- und sesquiterpenfreie ätherische Öle 81, 266.

Bogojawlenski, A., u. J. Narbutt, Bemerkung zur Abhandlung: „Beiträge zur Darstellung u. Kenntnis des Essigäthers von J. Habermann u. H. Brezina“ 81, 420.

Brand, K., u. J. E. Ramsbottom, über die elektrochemische Umwandlung von Manganaten in Permanganate 82, 336.

Bucherer, H. Th., aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden 81, 1.

Bucherer, H. Th., über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- u. Hydroxylverbindungen. 8. Mitteilung 81, 1.

Bucherer, H. Th., u. E. F. Sonnenburg, über das Verhalten der Hydrazine, insbesondere des Phenylhydrazins bei den Sulfitreaktionen 81, 1.

Bugge, G., u. J. Bloch, über Persulfide von Aldehyden 82, 512. S. a. J. Bloch, F. Höhn und G. Bugge.

Castner, L., s. O. Fischer und L. Castner.

Cobb, Ph. H., s. A. Michael und Ph. H. Cobb.

Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg 81, 49; 473; 501; 552; 82, 60; 241.

Curtius, Th., u. H. Melsbach, über die Einwirkung von Alkalien auf aromatische Säurehydrazide 81, 501.

Ebler, E., u. E. Schott, Diammoniumhexafluosilicat, $(N_2H_5)HSiF_6$, und Diammoniumhexafluotitanat, $(N_2H_5)_2TiF_6 + 2H_2O$ 81, 552.

Eichler, Th., s. H. Franzen und Th. Eichler.

Eisenlohr, F., s. K. Auwers und F. Eisenlohr.

Endell, K., der Säuregehalt des Moorwassers 82, 414.

Epstein, F., über die Kondensation der p-Oxybenzoesäure mit Formaldehyd 81, 85.

Fanto, R., und M. J. Stritar, Schüttelemulsionen 81, 564.

Finger, H., Alkylierung des Cyananilid-o-carbonsäureesters 81, 470.

Finger, H., u. W. Zeh, eine neue Synthese von Benzoylenharstoff

81, 466; über zwei isomere Benzylglyoxalidone 82, 50.
Fischer, O., u. L. Castner, über Ditolyläthan u. Ditolyläthylen aus Paraldehyd u. Toluol 82, 280.
Fischer, O., u. H. Gross, über das Ditolylmethan aus Formaldehyd u. Toluol 82, 231.
Fischer, O., u. E. Schmidt, über Tetramethylchrysanilin 82, 288.
Franzen, H., u. Th. Eichler, zur Kenntnis der Benzylhydrazine 82, 241.

Gross, H., s. O. Fischer und H. Gross.
Guthzeit, M., u. E. Hartmann, zur Bildung neuer Cykloverbindungen aus Dicarboxylglutaconsäureäthylester 81, 329.

Haakh, H., zur Theorie der Chinone 82, 546.
Hambrecht, W., s. C. Willgerodt u. W. Hambrecht.
Hansen, Chr. J., über Temperatur- und Druckbestimmung bei Vakuumdestillationen 81, 282.
Hartmann, E., s. M. Guthzeit u. E Hartmann.
Heiduschka, A., über p-Toluolsulfinsäure 81, 320.
Heller, G., über den Einfluß von Hydroxylionen bei der Azokuppelung 81, 184.
Höhn, F., u. J. Bloch, über Dithiosäuren (Carbithiosäuren) 82, 486. S. a. J. Bloch, F. Höhn und G. Bugge.
Holmberg, B., Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren. 4. Mitteilung: Darstellung von Rhodaninen 81, 451.
Holmberg, B., u. B. Psilanderhielm, über einige Amidderivate von Thiocarbonglykolsäuren 82, 440.

Iljin, L. F., über die Einwirkung von Zinkoxyd auf Tannin 81, 327; über die Molekulargröße des Tannins 82, 422; über die Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure 451.

Jordis, E., u. P. Lincke, Beiträge zur Kenntnis der Metallsilicate. III. über die Umsetzung zwischen Natriumsilicat- u. Eisenchloridlösungen 81, 289.

Krafft, F., die Dampfstauungen v. Rechenbergs beim Vakuum des Kathodenlichts als Beweismittel für die neue Verdampfungstheorie 81, 425; das Sieden im Vakuum als Atmosphärenbildung 440.

Leskiewicz, St., Untersuchungen des festen Bestandteiles des Terpentins von Pinus silvestris, des aus demselben dargestellten und des französischen Kolophoniums 81, 403.
Lincke, P., s. E. Jordis und P. Lincke.

Maffezzoli, F., s. C. Willgerodt u. F. Maffezzoli.
Mauthner, F., die Synthese der Glucosyringasäure 82, 271; die Synthese eines neuen Gallacetophenontrimethyläthers 275.
Melsbach, H., s. Th. Curtius u. H. Melsbach.
Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden 82, 521, 538.
Meyer, E. von, Triphenylmethylchlorid, Diphenylcarbaminchlorid, Cyanurbromid in ihren Wirkungen als Säurehalogenide 82, 521; Notiz über eine Bildungsweise von Diphenylmethan u. Homologen desselben 538.
Michael, A., über den Mechanismus der Chinonreaktionen. Hrn. Theodor Posner zur Erwiderung 82, 306.
Michael, A., und Ph. H. Cobb, über die Reaktion zwischen Chinon u. Salzsäure 82, 297.
Mohr, E., über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren. 2. Mitteilung: Über das Lacton der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure 81, 49; 3. Mitteilung: Über das Lacton des racemischen Benzoylalanins u. seine Verwendung zur Synthese benzoylierter Dipeptide 473; 4. Mitteilung: Über das Verhalten der Hippursäure, des Hippuramids u. des racemischen Acetylalanins gegen wasserabspaltende Mittel 82, 60; 5. Mitteilung: Über das Lacton des racemischen Benzoylphenylalanins 82, 322; gasanalytische Messungen mit der Drucklibelle 540.

Narbutt, J., s. A. Bogojawlenski u. J. Narbutt.
Naumoff, W., über eine Reaktion zwischen organischen Magnesiumverbindungen und Dibromanthracentetrabromid 82, 181.

Obermiller, J., das Problem der Orientierungserscheinungen im Benzolkern 82, 462.

Petrenko-Kritschenko, P., über die Carbonylgruppe in statu nascendi 81, 314.
Posner, Th., Notizen zur Darstellung substituierter Zimtsäuren 82, 425.
Psilanderhielm, B., s. B. Holmberg u. B. Psilanderhielm.

Ramsbottom, J. E., s. K. Brand u. J. E. Ramsbottom.
Reitzenstein, F., Verfahren zur Darstellung von Azoxyverbindungen (vorl. Mitt.) 82, 252.
Reitzenstein, F., u. G. Stamm, Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf merkurierte Amide 81, 150; die Einwirkung von 1,2,4-Chlorbinitrobenzol auf Pyridinbasen 160; über die Janovskysche Reaktion der Dinitrokörper u. die von Bittosche Reaktion der Aldehyde und Ketone mit aromatischen Verbindungen 167.
Reverdin, F., Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf einige aromatische Nitramine 81, 177.
Rotarski, Th., molekular-mechanische Theorie der anisotropen Flüssigkeiten oder der sogenannten flüssigen Kristalle 82, 23.

Schall, C., Bemerkung zu einer Fußnote der Herren M. Busch, G. Blume u. E. Punge in ihrer Abhandlung: „Zur Kenntnis des Carbodiphenylimids“ 81, 191.
Schmidt, E., s. O. Fischer u. E. Schmidt.
Scholtz, Th., s. C. Willgerodt u. Th. Scholtz.
Schott, E., s. E. Ebler und E. Schott.
Schreiner, E., über einige Kohlenwasserstoffe der Diphenylreihe 81, 422; über einige Derivate von Äthyl- u. Isopropylbenzol 81, 557; über einige höhere Benzolhomologe 82, 292.
Siegmund, W., Einwirkung von Chinon auf Diamine u. Aminosäureester 82, 409.
Siepermann, W., das Sieden als Überwindung der Schwere 81, 190.
Sonnenburg, E. F., s. H. Th. Bucherer u. F. Sonnenburg.
Speter, M., Berzelius' Irrtum über den Entdecker des Neutralitätsgesetzes 82, 397.
Stamm, G., s. F. Reitzenstein u. G. Stamm.
Steinkopf, W., Beiträge zur Kenntnis des Einflusses negativer Atome und Atomgruppen bei Derivaten des Acetonitrils und Acetamids. 7. Mitteilung über aliphatische Nitrokörper 81, 97; 193.
Stremme, H., Bemerkung zu der Abhandlung von K. Endell: „Der Säuregehalt des Moorwassers 82, 519.
Stritar, M. J., s. R. Fanto und M. J. Stritar.
Stroschein, Fr., über das Lacton des racemischen Benzoylphenylalanins 82, 322. S. a. 81, 473; 82, 60.

Taipale, K., über die Einwirkung des Cyankaliums auf Isobutyraldehyd 82, 38.
Teclu, Nic., die Acetylenlampe als Unterrichtsmittel 82, 183; über die Abkühlung der Flamme 185; über das Einschlagen der Heizbrenner-Flamme 189; der Explosionsindikator 237.
Tschugaeff, L., eine Bemerkung zur Abhandlung von Kötz und Grethe: „Über das $\Delta^{1,5}$-Dihydrophenol usw.“ 81, 188.

Vanino, L., u. E. Zumbusch, über die Bologneser Leuchtsteine 82, 193.

Weispfenning, G., s. Th. Zincke u. G. W. Weispfenning.
Willgerodt, C., und W. Hambrecht, Darstellung von Säuren u. Säureamiden aus Phenylalkylketonen durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium 81, 74.
Willgerodt, C., u. F. Maffezzoli, Beiträge zur Kenntnis des Anthrachinonorthodicarbonsäureanhydrids 82, 205.
Willgerodt, C., u. Th. Scholtz, Darstellung von Kohlenwasser-

stoffen, Säuren, Säureamiden und Thiophenen durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische Ketone 81, 382.

Zeh, W., s. H. Finger u. W. Zeh.
Zincke, Th., über die Einwirkung von Pyridin auf 3,5,6-Dinitrochlorbenzol 82, 17.
Zincke, Th., u. G. Weispfenning, über die Einwirkung von Pyridin auf 1,3,4,6-Dinitrochlorbenzol 82, 1.
Zumbusch, E., s. L. Vanino u. E. Zumbusch.

Sachregister.

Acetamide, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf halogenierte A. (W. Steinkopf) 81, 233. S. a. C_2H_5ON.
Aceton C_3H_6O.
Acetonitril C_2H_3N. S. a. Nitroacetonitril.
Acetylenlampe, die A. als Unterrichtsmittel (N. Teclu) 82, 183.
Alanin $C_3H_7O_2N$.
Aldehyde, über die von Bittosche Reaktion der A. u. Ketone mit aromatischen Verbindungen (F. Reitzenstein und G. Stamm) 81, 167; über Refraktion u. Dispersion von A.n (K. Auwers u. F. Eisenlohr) 82, 65; A. und Wasserstoffpersulfid (J. Bloch, F. Höhn u. G. Bugge) 82, 473; über Persulfide von A.n (G. Bugge u. J. Bloch) 512.
Alizarinrot S, Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf A. (H. Th. Bucherer und E. F. Sonnenburg) 81, 18; Kondensation von A. u. Phenylhydrazin (H. Th. Bucherer und E. F. Sonnenburg) 81, 47.
Alkoholsäuren, Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen A. 4. Mitt. (B. Holmberg) 81, 451.
Amidobenzal-Amidobenzhydrazid $C_{14}H_{14}ON_4$.
Amidoxime, halogenierte A. (W. Steinkopf) 81, 131.
Amine, Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf merkurierte A. (F. Reitzenstein und G. Stamm) 81, 150.
Aminonaphtolsulfonsäure $C_{10}H_9O_4NS$.
p-Aminophenylquecksilberacetat $C_8H_9O_2NHg$.
p-Aminophenylquecksilberchlorid C_6H_6NClHg.
Aminosäureester, Einwirkung von Chinon auf Diamine und A. (W. Siegmund) 82, 409.
Aminosäuren, über lactonähnliche Anhydride acylierter A. (E. Mohr). 2. Mitteilung 81, 49; 3. Mitteilung 473; 4. Mitteilung 82, 60; 5. Mitteilung 322.
Aminoverbindungen, über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische A. u. Hydroxylverbindungen. 8. Mitteilung (H. Th. Bucherer und E. F. Sonnenburg) 81, 1.
Anhydride, lactonähnliche, s. Aminosäuren.
Anilin-diazo-R-Salz, Einwirkung von Phenylhydrazin auf A. (H. Th. Bucherer und E. F. Sonnenburg) 81, 38; Einw. von Hydrazin auf A. 39.
Anisal-Anissäurehydrazid $C_{16}H_{16}O_3N_2$.
Anisaldehyd $C_8H_8O_2$.
Anthrachinon-o-dicarbonsäure $C_{16}H_8O_6$.
Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrid $C_{16}H_6O_5$.
Anthrachinonfluorescein $C_{38}H_{14}O_5$.
Anthrachinonindigo, Versuche zur Darstellung eines A.s (C. Willgerodt u. F. Maffezzoli) 82, 209.
Anthranilchemie, Herrn G. Hellers neueste Versuche auf dem Gebiete der A. (E. Bamberger) 81, 254; Berichtigung hierzu 568.
Arsensäure, über die Einwirkung von A. auf Gallussäure (L. F. Iljin) 82, 451.
Äthenylamidoxim $C_2H_6ON_2$.
Äthylbenzol C_8H_{10}.

Atmosphärenbildung s. Sieden.
Atome, negative, Beiträge zur Kenntnis des Einflusses n.r A. u. Atomgruppen bei Derivaten des Acetonitrils u. Acetamids (W. Steinkopf) 81, 97, 193.
Atomgewichtskommission, Bericht der internationalen A. für 1909. 81, 93.
Atoxyl $C_6H_8O_3NAs$.
Auxochrome-Gruppe s. Naphtalinderivate.
Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$.
Azofarbstoffe, Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf A. (H. Th. Bucherer und E. F. Sonnenburg) 81, 14.
Azokuppelung, über den Einfluß von Hydroxylionen bei der A. II (G. Heller) 81, 184.
Azoxyverbindungen, Verfahren zur Darstellung von A. (F. Reitzenstein). Vorl. Mitt. 82, 252.

Benzalazin $C_{14}H_{12}N_2$.
Benzalbenzhydrazid $C_{14}H_{12}ON_2$.
Benzaldazin $C_{14}H_{12}N_2$.
Benzaldehyd C_7H_6O.
Benzalhydrazin $C_7H_8N_2$.
Benzhydrazid $C_7H_8ON_2$.
Benzidindicarbonsäure $C_{14}H_{12}O_4$.
Benzidinsulfondisulfonsäure $C_{12}H_{10}O_8N_2S_2$.
Benzidinsulfonsäure $C_{12}H_{12}O_3N_2S$.
Benzoesäure $C_7H_6O_2$.
Benzolazo-α-Naphtalin $C_{16}H_{12}N_2$.
Benzolazo-2-naphtol-4-sulfonsäure $C_{16}H_{12}O_4N_2S$.
Benzolhomologe, über einige B. (E. Schreiner) 82, 292.
Benzolkern, das Problem der Orientierungserscheinungen im B. (J. Obermiller) 82, 462.
Benzophenon $C_{13}H_{10}O$.
Benzoylalanin $C_{10}H_{11}O_3N$.
Benzoylalanylalanin $C_{13}H_{16}O_4N_2$.
Benzoyl-alanyl-α-aminoisobuttersäure $C_{14}H_{18}O_4N_2$.
Benzoyl-α-aminoisobuttersäure $C_{11}H_{13}O_3N$.
Benzoyl-α-aminoisobutyrylglycin $C_{13}H_{16}O_4N_2$.
Benzoylenharnstoff $C_8H_6O_2N_2$.
Benzoylphenylalanin $C_{16}H_{15}O_3N$.
Benzoylphenylalanylglycin $C_{18}H_{18}O_4N_2$.
Benzylglyoxalidon $C_{10}H_{10}ON_2$.
Benzylmagnesiumchlorid C_7H_7ClMg.
Berichtigung (E. Bamberger) 81, 568.
Bicyklo-(0,1,1)butan-2,4-dicarbonsäure-1,3-diessigsäure $C_{10}H_{10}O_8$.
Bicyklo-(0,1,1)butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-diessigsäure $C_{20}H_{26}O_{12}$.
Bicyklo-(0,1,1)butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-diessigsäureäthylester $C_{24}H_{34}O_{12}$.
Bicyklo-(0,1,1)butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureester-1,3-dimalonsäureester $C_{30}H_{42}O_{16}$.
Bicyklo-(0,1,1)butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureester-1,3-dimalonsemiestersäure $C_{26}H_{34}O_{16}$.
Bromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid $C_2H_2ONCl_2BrP$.
Brombenzal-Brombenzhydrazid $C_{14}H_{10}ON_2Br_2$.
Buttersäure $C_4H_8O_2$.

Capronsäure $C_6H_{12}O_2$.
Carbithiosäuren s. Dithiosäuren.
Carbodiphenylimid, Bemerkung zu einer Fußnote der Herren M. Busch, G. Blume u. E. Punge in ihrer Abhandlung: „Zur Kenntnis des C.s“ (C. Schall) 81, 191.
Carbonylgruppe, über die C. in statu nascendi (P. Petrenko-Kritschenko) 81, 314.
Carboxäthylphenylmethylcarbodiimid $C_{11}H_{12}O_2N_2$.
Chinaldin $C_{10}H_9N$.
Chinolin C_9H_7N.
Chinon $C_6H_4O_2$.
Chinone, zur Theorie der Ch. (H. Haakh) 82, 546.
Chloracetamid C_2H_4ONCl.
Chloracetamidphosphorigsäuredichlorid $C_2H_2O_2NCl_2P$.
Chloracetanilid C_8H_8ONCl.
Chlorbenzal-m-Chlorbenzhydrazid $C_{14}H_{10}ON_2Cl_2$.
Chlorbinitrobenzol $C_6H_3O_4N_2Cl$.
Crotonaldehyd C_4H_6O.
Cyananilid-o-carbonsäureäthylester $C_{10}H_{10}O_2N_2$.
Cyanmethylnitrolsäure $C_2HO_3N_3$.
Cyannitroformaldehydphenylhydrazon $C_8H_6O_2N_4$.
Cyanurbromid $C_3N_3Br_3$.
Cyanur-Di-p-Anisididbromür $C_{17}H_{16}O_2Br$.
Cyanur-Di-p-Oxyanilidbromür $C_{15}H_{12}O_2Br$.
Cyanur-Trianisyl $C_{24}H_{23}N_3O_3$.
Cyanurtriäthyl $C_9H_{15}N_3$.
Cyanur-α-Trinaphtyl $C_{33}H_{21}N_3$.
Cyanurtriphenyl $C_{21}H_{15}N_3$.

Cyanur-p-Tritolyl $C_{24}H_{21}N_3$.
Cyanur-o-Trixylyl $C_{27}H_{27}N_3$.
Cykloverbindungen, zur Bildung neuer C. aus Dicarboxylglutaconsäureäthylester (M. Guthzeit und E. Hartmann) 81, 329.
Dampfstauungen, die D. v. Rechenbergs beim Vakuum des Kathodenlichts als Beweismittel für die neue Verdampfungstheorie (F. Krafft) 81, 425.
Diamidodiphenylmethan $C_{13}H_{14}N_2$.
Diamidostilbendisulfonsäure $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$.
Diamidotolan $C_{14}H_{12}N_2$.
Diamine, Einwirkung von Chinon auf D. und Aminosäureester (W. Siegmund) 82, 409.
Diammoniumhexafluosilicat, über D. (E. Ebler u. E. Schott) 81, 552.
Diammoniumhexafluotitanat, über D. (E. Ebler u. E. Schott) 81, 552.
Dianisaldisulfidhydrat $C_{16}H_{18}O_4S_2$.
Dianisidin $C_{14}H_{16}O_2$.
Dibenzaldisulfidhydrat $C_{14}H_{14}O_2S_2$.
1,4-Dibenzolazo-2-naphtol-6-sulfonsäure $C_{22}H_{16}O_4N_4S$.
Dibromanthracentetrabromid $C_{14}H_8Br_6$.
Dicarboxylglutaconsäureäthylester $C_{15}H_{22}O_8$.
Dicarboxylglutarsäureäthylester $C_{15}H_{24}O_8$.
Dichlornitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid $C_2O_3N_2Cl_5P$.
Dichlorpropionamidphosphorigsäuredichlorid $C_3H_4O_2NCl_4P$.
Dicinnamaldisulfidhydrat $C_{18}H_{18}O_2S_2$.
Dihydrophenol, eine Bemerkung zur Abhandlung von Kötz u. Grethe: „Über das $\Delta^{1,5}$-D. usw." (L. Tschugaeff) 81, 188.
o-Dimethylanthrachinon $C_{16}H_{12}O_2$.
Dimethylisobutylchlormethan $C_7H_{15}Cl$.
Dimethylisobutylphenylmethan $C_{13}H_{20}$.
Dimethyl-n-propylchlormethan $C_6H_{13}Cl$.
Dimethyl-n-propylphenylmethan $C_{12}H_{18}$.
Dinitroamidopyridiniumchlorid $C_{11}H_9O_4N_4Cl$.
Dinitrochlorbenzoesäure $C_6H_3O_6N_2Cl$.
Dinitrochlorbenzol $C_6H_3O_4N_2Cl_2$.
Dinitrokörper, über die Janovskysche Reaktion der Dinitrokörper (F. Reitzenstein u. G. Stamm) 81, 167.
Dinitrophenyldipyridiniumchlorid $C_{16}H_{12}O_4N_4Cl_2$.
Dinitrophenylpyridiniumchlorid $C_{11}H_8O_4N_3Cl$.
Dinitropyridiniumbenzoesäure, Betain der D. $C_{12}H_7O_6N_3$.
2,2'-Dioxydiphenylmethan-5,5'-dicarbonsäure $C_{15}H_{12}O_6$.
Dipeptide, über das Lacton des racemischen Benzoylalanins u. seine Verwendung zur Synthese benzoylierter D. (E. Mohr) 81, 473.
Diphenyl $C_{12}H_{10}$.
Diphenyläthylketon $C_{15}H_{14}O$.
Diphenylcarbaminchlorid $C_{13}H_{10}ONCl$.
Diphenylcarbaminphenylhydrazin $C_{19}H_{17}ON_3$.
Diphenylchloracetamidphosphorigsäuredichlorid $C_{14}H_{11}O_2NCl_3P$.
1,2-Diphenyl-di-hydrazido-naphtalin-4-sulfonsäure $C_{22}H_{20}O_3N_4S$.
Diphenylmethan $C_{13}H_{12}$.
1,2,4²-Diphenyl-o-tolyl-trihydrazidonaphtalin-6,N-disulfonsäure $C_{29}H_{28}O_6N_6S_2$.
Diphenyluramidosäuren (E. von Meyer) 82, 528.
Dithiocarbaminglycolsäure $C_3H_5O_2NS_2$.
Dithiocarbaminsäure CH_3NS_2.
Dithiocarbonsäure CH_2OS_2.
Dithiosäuren (Carbithiosäuren), über D. (F. Höhn u. J. Bloch) 82, 486.
Ditolyläthan $C_{16}H_{18}$.
Ditolyläthylen $C_{16}H_{16}$.
Ditolylmethan $C_{15}H_{16}$.
Drucklibelle s. Gasanalytische Messungen.

Einschlagen der Heizbrennerflamme s. Flamme.
Eisenchloridlösungen, über die Umsetzung zwischen Natriumsilicat- u. E. (E. Jordis u. P. Lincke) 81, 289.
Elektrolyse s. Manganate.
Emulsionen, Schüttel-E. (R. Fanto u. M. J. Stritar) 81, 564.
Essigäther $C_4H_8O_2$.
Essigsäure $C_2H_4O_2$.
Ester, über Refraktion u. Dispersion von E.n (K. Auwers u. F. Eisenlohr) 82, 65.
Estersäuren, E. von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit alipha-

tischen Alkoholsäuren. 4. Mitt. (B. Holmberg) 81 451.
Explosionsindikator, der E. (N. Teclu) 82, 237.
Farbreaktionen s. Dinitrokörper, Aldehyde u. Ketone.
Ferricyankalium, Kreisprozeß mit F. (F. Reitzenstein) 82, 261, 269.
Flamme, über die Abkühlung der Fl. (N. Teclu) 82, 185; über das Einschlagen der Heizbrenner-Fl. 189.
Fluorescein s. Anthrachinonfluorescein.
Flüssigkeiten, molekular-mechanische Theorie der anisotropen Fl. oder der sog. flüssigen Kristalle (Th. Rotarski) 82, 23.
Formaldehyd CH_2O.
Fulminursäure $C_3H_3O_3N_3$.
Furfuracrylsäure $C_7H_6O_3$.
Gallacetophenontrimethyläther, die Synthese eines neuen G.s (F. Mauthner) 82, 275.
Gallussäure $C_7H_6O_5$.
Gasanalytische Messungen mit der Drucklibelle (E. Mohr) 82, 540.
Glucosyringasäure $C_{15}H_{20}O_{10}$.
Harnstoff CH_4ON_2.
Hexaesterdicarbonsäure $C_{26}H_{34}O_{16}$.
Hippursäure $C_9H_9O_3N$.
Hydrazide s. Säurehydrazide.
Hydrazine, über das Verhalten der H., insbesondere des Phenylhydrazins bei Sulfitreaktionen (H. Th. Bucherer und E. F. Sonnenburg) 81, 1.
Hydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_2$.
Hydroxamoxalphenylamidin $C_8H_9O_2N_3$.
Hydroxamoxalsäureimidchlorid $C_2H_3O_2N_2Cl$.
Hydroxylionen, über den Einfluß von H. bei der Azokuppelung. II. (G. Heller) 81, 184.
Hydroxylverbindungen, über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- u. H. 8. Mitteilung (H. Th. Bucherer und E. F. Sonnenburg) 81, 1.
Isatin $C_8H_5O_2N$.
Isobutyl-m-diphenylylketon $C_{17}H_{18}O$.
Isobutyraldehyd C_4H_8O
Isopropylbenzol C_9H_{12}.
Isopropyl-m-diphenylketon $C_{16}H_{16}O$.
Kathodenlicht s. Dampfstauungen.
Ketone, über Refraktion u. Dispersion von K.n (K. Auwers und F. Eisenlohr) 82, 65; Darstellung von Säuren u. Säureamiden aus Phenylalkyl-K.n durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium (C. Willgerodt und W. Hambrecht) 81, 74; Versuche mit p-Tolylmethyl-K. 74; mit p-Tolyläthyl-K. 76; mit p-Tolyl-n-propyl-K. 78; mit p-Tolylisopropyl-K. 81; mit p-Tolylisobutyl-K. 82; mit p-Tolyl-n-butyl-K. 83; über die von Bittosche Reaktion der K. mit aromatischen Verbindungen (F. Reitzenstein u. G. Stamm) 81, 167; Darstellung von Kohlenwasserstoffen, Säuren, Säureamiden u. Thiophenen durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische K. (C. Willgerodt u. Th. Scholtz) 81, 382; Versuche mit Aryl-methyl-K.n zur Darstell. von Thiophenderivaten 384; mit Aryl-äthyl-K. 387; mit p-Pseudocumyl-K. zur Darst. von Säuren u. Säureamiden 388; mit Alkyl-m-diphenyl-K. 394.
Kohlenwasserstoffe, Darstellung von K.n durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische Ketone (C. Willgerodt u. Th. Scholtz) 81, 382; über einige K. der Diphenylreihe (E. Schreiner) 81, 422; über Refraktion u. Dispersion von K. (K. Auwers und F. Eisenlohr) 82, 65.
Kolophonium, über die festen Bestandteile des Terpentins von Pinus silvestris, des aus demselben dargestellten u. des französischen K.s (St. Leskiewicz) 81, 403.
Kolophonsäure $C_{20}H_{30}O_2$.
Konstitutionsbestimmungen s. Spektrochemische Untersuchungen.
Kreisprozeß s. Ferricyankalium.
Kristalle, flüssige, s. Flüssigkeiten.
Kyaphenin s. Cyanurtriphenyl.
Kyatolin s. Cyanur-p-tritolyl.
Kyanxylin s. Cyanur-o-Trixylyl.
Kyanaphtin s. Cyanur-α-Trinaphtyl.
Lactone s. Aminosäuren.
Leuchtsteine, über die Bologneser L. (L. Vanino u. E. Zumbusch). 2. Mitteilung 82, 193.
Manganate, über die elektrochemische Umwandlung von M.n in Permanganate (K. Brand und J. E. Ramsbottom) 82, 336.

Magnesiumverbindungen, über eine Reaktion zwischen organischen M. und Dibromanthracentetrabromid (W. Naumoff) 82, 181.
Melamin $C_3H_4N_5$.
Mercaptane, Triphenylmethylchlorid u. M. (E. von Meyer) 82, 524.
Metallsilicate s. Silicate.
Methazonsäureanhydrid $C_4H_4O_4N_4$.
Methyldiäthylchlormethan $C_5H_{11}Cl$.
Methyldiäthylphenylmethan $C_{12}H_{18}$.
Moorwasser, der Säuregehalt des M.s (K. Endell) 82, 414; Bemerkung hierzu (H. Stremme) 82, 519.

Naphtalinderivate, Einwirkung von Phenylhydrazin u. Bisulfit auf N. mit einer auxochromen Gruppe (H. Th. Bucherer u. C. F. Sonnenburg) 81, 2; mit zwei auxochromen Gruppen 10.
Naphtidin $C_{20}H_{16}N_2$.
Naphtol $C_{10}H_8O$.
Naphtolblauschwarz, Kondensation von N. u. Phenylhydrazin (H. Th. Bucherer und E. F. Sonnenburg) 81, 45.
Naphtoldisulfonsäure $C_{10}H_8O_7S_2$.
Naphtolsulfonsäure $C_{10}H_8O_4S$.
Naphtophenocarbazol $C_{16}H_{11}N$.
Naphtylaminsulfonsäure $C_{10}H_9O_3NS$.
Natriumsilicat, über die Umsetzung zwischen N- und Eisenchloridlösungen (E. Jordis u. P. Lincke) 81, 289.
Neutralitätsgesetz, Berzelius' Irrtum über den Entdecker des N.es (M. Speter) 82, 397.
Nitramine, Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf einige N. (F. Reverdin) 81, 177.
Nitracetamid $C_2H_4O_3N_2$.
Nitroacetonitril $C_2H_2O_2N_2$.
Nitrobenzal-Nitrobenzhydrazid $C_{14}H_{10}O_5N_4$.
Nitrobenzhydrazid $C_7H_7O_3N_3$.
Nitroessigsäure $C_2H_3O_4N$.
Nitrolsäure s. Cyanmethylnitrolsäure.
Nitromethan CH_3O_2N.
Nitrokörper, über aliphatische N. (W. Steinkopf). 7. Mitt. 81, 97, 193.
Nitrosamine s. Nitramine.

Oktoglykol $C_8H_{18}O_2$.
Öle, ätherische, über terpen- u. sesquiterpenfreie ä. Ö. (E. Böcker) 81, 266.
Önanthylidenhydrazin $C_7H_{16}N_2$.
Oxaninhydroxamsäure $C_2H_4O_3N_2$.
Oxime s. Diphenyläthylketon, n-Propyl-m-diphenylylketon, Isopropyl-m-diphenylketon, Isobutyl-m-diphenylylketon.
Oxybenzal-Oxybenzhydrazid $C_{14}H_{12}O_3N_2$.
p-Oxybenzoesäure $C_7H_6O_3$.
1-Oxy-2-phenylhydrazido-anthrachinon-3-sulfonsäure $C_{20}H_{14}O_6N_2S$.

Permanganate s. Manganate.
Persulfide, über P. von Aldehyden (G. Bugge u. J. Bloch) 82, 512.
Phenol C_6H_6O.
Phenonaphtocarbazolsulfonsäure $C_{16}H_{11}O_3NS$.
Phenylbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid $C_8H_8ONCl_3BrP$.
Phenylcarbithiosäure (Dithiobenzoesäure) $C_7H_6S_2$.
Phenylendiaminsulfonsäure $C_6H_8O_3N_2S$.
1-Phenylhydrazido-2-naphtol-3,6-disulfonsäure $C_{16}H_{14}O_7N_2S_2$.
Phenylhydrazin $C_6H_8N_2$.
Phenylhydrazone s. p-Pseudocumylisobutylketon, Diphenyläthylketon, n-Propyl-m-diphenylylketon, Isopropyl-m-diphenylketon, Isobutyl-m-diphenylylketon.
Phtalhydrazid $C_8H_6O_2N_2$.
Phtalimidkalium $C_8H_4O_2NK$.
Piperidin $C_5H_{11}N$.
Propionsäure $C_3H_6O_2$.
n-Propyl-m-diphenylylketon $C_{16}H_{16}O$.
p-Pseudocumylisobutylketon $C_{14}H_{20}O$.
Pyridin C_5H_5N.
Pyridinbasen, die Einwirkung von 1,2,4-Chlorbinitrobenzol auf P. (F. Reitzenstein u. G. Stamm) 81, 160.
Pyrzol C_4H_5N.

Rhodanin, Darstellung von Rh.en (B. Holmberg) 81, 451; β-Methyl-Rh. 455; N-Äthyl-Rh. 455; Rh.-essigsäureäthylester 456; N-Phenyl-Rh. 457; N-Benzyl-Rh. 459; N-o-Tolyl-Rh. 459; N-m-Tolyl-Rh. 460; N-p-Tolyl-Rh. 461; β-Methyl-N-phenyl-Rh. 461; N-o-Methoxyphenyl-Rh. 462; N-p-Methoxyphenyl-Rh. 462; N-p-Bromphenyl-Rh. 463; N-Amino-Rh. 464; N-Phenylamino-Rh. 465; N-Phenyl-Rh. (B. Holmberg und B. Psilanderhielm) 82, 443.

Salicylaldehyd $C_7H_6O_2$.
Sapinsäure $C_{20}H_{30}O_2$.
Säureamide s. Säuren.
Säurehydrazide, über die Einwirkung von Alkalien auf aromatische S. (Th. Curtius u. H. Melsbach) 81, 501.
Säuren, Darstellung von S. u. Säureamiden aus Phenylalkylketonen durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium (C. Willgerodt u. W. Hambrecht) 81, 74; Darstellung von S. u. S.-Amiden durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische Ketone (C. Willgerodt u. Th. Scholtz) 81, 382, 388, 394; über Refraktion u. Dispersion von S. (K. Auwers und F. Eisenlohr) 82, 65.
Schäffersalz, Kondensation von Anilin-diazo-Sch. mit Phenylhydrazin (H. Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) 81, 40; mit Bisulfit 43; Kondensation von Rotöldiazo-Sch. u. Phenylhydrazin 44.
Schüttelmulsionen (R. Fanto u. M. J. Stritar) 81, 564.
Schwefelammonium, über Verbesserung der Darstellung des Sch.s (C. Willgerodt u. Th. Scholtz) 81, 382; über die Ausführung der Willgerodtschen Reaktion im Autoklaven 382. S. a. Ketone.
Schwefelharnstoff CH_4N_2S.
Schwefligsaure Salze, über die Einwirkung schw. Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 8. Mitteilung (H. Th. Bucherer und E. F. Sonnenburg) 81, 1.
Sieden, das S. als Überwindung der Schwere (W. Siepermann) 81, 190; das S. im Vakuum als Atmosphärenbildung (F. Krafft) 81, 440.
Silicate, Beiträge zur Kenntnis der Metall-S. (E. Jordis) III. Über die Umsetzung zwischen Natriumsilicat- und Eisenchloridlösungen (E. Jordis u. P. Lincke) 81, 289.
Spektrochemische Untersuchungen (K. Auwers u. F. Eisenlohr). 1. Mitteilung 82, 65.
Succinamid $C_4H_6O_2N_2$.
Sulfanilsäure $C_6H_7O_3NS$.
Sulfitreaktionen s. Schwefligsaure Salze.
Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$.
Tannin, über die Einwirkung von Zinkoxyd auf T. (L. F. Iljin) 81, 327; über die Molekulargröße des T.s (L. F. Iljin) 82, 422.
Terpentin, über die festen Bestandteile des T.s von Pinus silvestris, des aus demselben dargestellten u. des französischen Kolophoniums (St. Leskiewicz) 81, 403.
Tetracarbonsäure $C_{10}H_{10}O_8$.
Tetraesterdicarbonsäure $C_{20}H_{26}O_{12}$.
Tetramethylchrysanilin $C_{23}H_{23}N_3$.
Thiocarbonglykolsäure $C_3H_4O_4S$.
Thiodiglykolsäure $C_4H_6O_4S$.
Thioessigsäure C_2H_4OS.
Thiophene, Darstellung von Th.n durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische Ketone (C. Willgerodt und Th. Scholtz) 81, 382, 384.
Toluol C_7H_8.
Toluolsulfinsäure $C_7H_8O_2S$.
Tolylal-Tolylhydrazid $C_{16}H_{16}ON_2$.
Tolylhydrazid $C_8H_{10}ON_2$.
Triäthylchlormethan $C_7H_{15}Cl$.
Triäthylphenylmethan $C_{13}H_{20}$.
Trichloracetimidomethyläther $C_3H_4ONCl_3$.
Trichloracetphenylamidin $C_8H_7N_2Cl_3$.
3,4,5-Trimethoxy-1-methylketon $C_{11}H_{14}O_4$.
Triphenylmethylchlorid $C_{19}H_{15}Cl$.
Triphenyltrihydrazidonaphtalin-6,N-disulfonsäure $C_{28}H_{26}O_6N_6S_2$.
Trithiocarbondiglykolsäure $C_6H_6O_4S_3$.
Trithiocarbonsäure CH_2S_3.
Vakuumdestillationen, über Temperatur- und Druckbestimmung bei V. (Chr. Joh. Hansen) 81, 282. S. a. Dampfstauungen u. Sieden.
Verdampfungstheorie s. Dampfstauungen.
Wasserstoffpersulfid, über W. 5. Mitteilung: Aldehyde u. W. (J. Bloch, F. Höhn u. G. Bugge) 82, 473, 486, 512.
Willgerodtsche Reaktion s. Schwefelammonium.
Xanthogenacetanilid $C_{11}H_{13}O_2NS_2$.
Xanthendicarbonsulfonsäure $C_{15}H_{10}O_8S$.
Xylidin-diazo-R-Salz, Kondensation von X. u. Phenylhydrazin (H. Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) 81, 45.
o-Xylol-o-benzoesäure $C_{15}H_4O_3$.
Zimtaldehyd C_9H_8O.
Zimtsäure $C_9H_8O_2$.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_2O Formaldehyd, über die Kondensation der p-Oxybenzoesäure mit F. (F. Epstein) 81, 85; über das Ditolylmethan aus F. u. Toluol (O. Fischer u. H. Gross) 82, 231, 233; über Ditolyläthan u. Ditolyläthylen aus Paraldehyd u. Toluol (O. Fischer u. L. Castner) 82, 280.

CH_2S_3 Trithiocarbonsäure, Darstellung von Rhodaninen mit Tr. (B. Holmberg) 81, 456 ff.

— 1 III —

CH_2OS_2 Dithiocarbonsäure, Darstellung von Rhodaninen mit D. (B. Holmberg) 81, 455 ff.

CH_3NS_2 Dithiocarbaminsäure, Chloracetanilid u. das Ammoniumsalz der D. (B. Holmberg u. B. Psilanderhielm) 82, 443.

CH_4ON_2 Harnstoff, Triphenylmethylchlorid u. H. (E. von Meyer) 82, 522.

CH_4N_2S Schwefelharnstoff, Triphenylmethylchlorid u. Schw. (E. von Meyer) 82, 523.

C_2-Gruppe.

C_2H_3N Acetonitril, Beiträge zur Kenntnis des Einflusses negativer Atome u. Atomgruppen bei Derivaten des A. (W. Steinkopf) 81, 97, 193.

$C_2H_4O_2$ Essigsäure, m-Diphenyl-E. (C. Willgerodt u. Th. Scholtz) 81, 395; Amid u. Salze 395.

— 2 III —

$C_2HO_4N_3$ Cyanmethylnitrolsäure, Darstell. d. C. (W. Steinkopf) 81, 209.

$C_2H_2O_2N_2$ Nitroacetonitril, Darstellung des N.s (W. Steinkopf) 81, 204, 206; Ammoniumsalz des N.s 205; Dichlor-N. 208; Dibrom-N. 208; Nitroacetamid aus N. 210; N. u. Anilin 211; N. u. o-Toluidin 222; N. u. m-Xylidin 212; Dibrom-N. u. Anilin 212; Darstell. der Nitroessigsäure aus N. 214; Darst. des Hydroxamoxalsäureimidchlorids aus N. u. Chlorwasserstoff 218.

$C_2H_3O_4N$ Nitroessigsäure, Darstellung der N. (W. Steinkopf) 81, 215; Kaliumsalz aus Fulminursäure 213; aus Nitroacetonitril 214; aus Nitroacetamid 214; aus Methazonsäure 214; aus Nitromethan 214.

C_2H_4OS Thioessigsäure, Triphenylmethylchlorid u. Th. (E. von Meyer) 82, 524.

$C_2H_4O_3N_2$ Oxaminhydroxamsäure, Darstellung der β-O. (W. Steinkopf) 81, 229. —

Nitroacetamid, Darstellung des N.s aus Nitroacetonitril (W. Steinkopf) 81, 210; Darstellung der Nitroessigsäure aus N. 214; Darstellung von β-Hydroxamoxalsäureimidchlorid aus N. u. Thionylchlorid 216; aus N. u. Chlorwasserstoff 217; Einwirk. von Phosphorpentachlorid auf Dichlor-N. 247; auf Dibrom-N. 249.

C_2H_3ON Acetamid, Beiträge zur Kenntnis des Einflusses negativer Atome u. Atomgruppen bei Derivaten des Acetonitrils u. A. (W. Steinkopf) 81, 97, 193.

$C_2H_3ON_3$ Äthenylamidoxim, halogenierte A.e (W. Steinkopf) 81, 193; Monochlor-Ä. 193; Dichlor-Ä. 194; Acetylverbindung des letzteren 195; Oximido-Ä. 195; Diacetylverb. des letzteren 196; Nickelverbindung 197; Trichlor-Ä. 197; Chloroximido-Ä. 198; Monobrom-Ä. 199; Dibrom-Ä. 200; Tribrom-Ä. 200; Monojod-Ä. 201; Nitro-Ä. 208; Phenylnitro-Ä. 222; Kupfer- u. Baryumsalz des aci-Phenylnitro-Ä. 223.

— 2 IV —

$C_2H_2O_2N_2Cl$ Hydroxamoxalsäureimidchlorid, Darstellung von β-H. aus Nitroacetamid u. Thionylchlorid (W. Steinkopf) 81, 216; aus Methazonsäure u. Thionylchlorid 217; aus Nitroacetamid u. Chlorwasserstoff 217; aus Nitroacetonitril u. Chlorwasserstoff 218; Acetyl-β-H. 218; Benzoyl-β-H. 219; α-H. 223; Acetyl-α-H. 224.

C_2H_4ONCl Chloracetamid, Chl. u. Kaliumphenyldithiocarbamat (B. Holmberg u. B. Psilanderhielm) 82, 443; Chl. u. o-Tolyldithiocarbamat 445.

$C_2O_3N_2Cl_2P$ Dichlornitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid (W. Steinkopf) 81, 247; Ester 248.

— 2 V —

$C_2H_2O_2NCl_2P$ Chloracetamidphosphorigsäuredichlorid (W. Steinkopf) 81, 234; Di-Chl. 234; Di-Äthylester des Di-Chl. 235; Dianilid 235; Phenylhydrazid 236; Tri-Chl. 237; Dimethyl- u. Diäthylester des Tri-Chl. 238 u. 239; Dianilid des Tri-Chl. 240; Phenylhydrazid 241.

— 2 VI —

$C_2H_2ONCl_2BrP$ Bromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid (W. Steinkopf) 81, 241; Tri-Br. 242; Ester des Di-Br. 243; Chlor-Br. 244; Dichlor-Br. 245; Ester 246.

C_3-Gruppe.

$C_3H_6N_6$ Melamin, Triamido-M. (E. von Meyer) 82, 532; Trichlorphenyl-M. 533; Hexachlortriphenyl-M. 533; Cyanurtrinitrophenyl-M. 534; Tri-α-Naphtyl-M. 534; Trimethylphenyl-M. 534; Tribenzylphenyl-M. 534; Tricarbin-M. 536.

C_3H_6O Aceton, Farbreaktion zwischen A. u. Chlorbinitrobenzol mittels verdünnter Natronlauge (F. Reitzenstein u. G. Stamm) 81, 169 u. ff.

$C_3H_6O_2$ Propionsäure, β-p-Pseudocumyl-Pr. (C. Willgerodt u. Th. Scholtz) 81, 390; Amid u. Salze 390; β-m-Diphenyl-Pr. 397; Amid u. Salze 397; α-Diphenyluramido-P. (E. von Meyer) 82, 528; Amid der Diphenyl-Pr. 530.

$C_3N_3Br_3$ Cyanurbromid, zur Kenntnis des C.s (E. von Meyer) 82, 531; C. u. Aminoverbindungen 532; Überführung von C. in Cyanurtrialkylverbindungen 536.

— 3 III —

CH_3O_2N Nitromethan, Darst. der Nitroessigsäure aus N. (W. Steinkopf) 81, 214.

$C_3H_3O_3N_3$ Fulminursäure, Darstellung der Nitroessigsäure aus F. (W. Steinkopf) 81, 213.

$C_3H_4O_4S$ Thiocarbonglykolsäure, über einige Amidderivate von Th.n (B. Holmberg u. B. Psilanderhielm) 82, 440.

$C_3H_7O_2N$ Alanin, Versuche zur Darstellung des Lactons des racemischen Acetyl-A.s (E. Mohr) 82, 62.

— 3 IV —

$C_3H_4ONCl_3$ Trichloracetimidomethyläther (W. Steinkopf) 81, 202.

$C_3H_5O_2NS_2$ Dithiocarbaminglycolsäure, Anilid der D. (B. Holmberg u. B. Psilanderhielm) 82, 444; über Methylphenyl-D. 446; Amid der letzteren 448; Anilid 449.

— 3 V —

$C_3H_4O_2NCl_4P$ Dichlorpropionamidphosphorigsäuredichlorid (W. Steinkopf) 81, 253.

C_4-Gruppe.

C_4H_5N Pyrrol, Triphenylmethylchlorid u. P. (E. von Meyer) 82, 523.

C_4H_6O Crotonaldehyd, Kondensation von Cr. u. Toluol (O. Fischer u. L. Castner) 82, 286.

C_4H_8O Isobutyraldehyd, Einwirk. von Cyankalium auf I. (K. Taipale) 82, 38.

$C_4H_8O_2$ Essigäther, Bemerkung zur Abhandlung: Beiträge zur Darstellung u. Kenntnis des E.s von J. Habermann u. H. Brezina (A. Bogojawlenski u. J. Narbutt) 81, 420. —

Buttersäure, γ-p-Pseudocumyl-n-B. (C. Willgerodt u. Th. Scholtz) 81, 391; Amid der p-Pseudocumyliso-B. 392; γ-m-Diphenyl-n-B. 399; Amid u. Salze 399.

— 4 III —

$C_4H_4O_4N_4$ Methazonsäureanhydrid, Darstellung des M.s (W. Steinkopf) 81, 226; Phenylhydrazon des M.s 227; Dibenzoylprodukt aus M. 228; M. u. Anilin 229; M. u. o- u. p-Toluidin 230; M. u. Anthranilsäure 230; M. u. p- sowie m-Phenylendiamin 231; M. u. Wasser 232.

$C_4H_6O_2N_2$ Succinamid, Dinitrosoperoxyd des S.s (W. Steinkopf) 81, 221.

$C_4H_6O_4S$ Thiodiglycolsäure, Anilid der Th. (B. Holmberg u. B. Psilanderhielm) 82, 445.

C_5-Gruppe.

C_5H_5N Pyridin, Einwirkung von P. auf 1,3,4,6-Dinitrodichlorbenzol (Th. Zincke u. G. Weispfenning) 82, 1; Einwirkung von P. auf 3,5,6-Dinitrochlorbenzoesäure (Th. Zincke) 82, 17; Triphenylmethylchlorid u. P. (E. von Meyer) 82, 522; Diphenylcarbaminchlorid u. P. 526; Cyanurbromid u. P. 535.

$C_5H_{11}N$ Piperidin, Triphenylmethylchlorid u. P. (E. von Meyer) 82, 523.

— 5 III —

$C_5H_6O_4S_3$ Trithiocarbondiglycolsäure, Anilid der Tr. (B. Holmberg u. B. Psilanderhielm) 82, 444; Anilid der Äthyl-Tr. 450.

C_6-Gruppe.

$C_6H_4O_2$ Chinon, über die Reaktion zwischen Ch. u. Salzsäure (A. Michael u. Ph. H. Cobb) 82, 297; über den Mechanismus der Ch.-Reaktion. Hrn. Th. Posner zur Erwiderung (A. Michael) 306; Einwirkung von Ch. auf Diamine u. Aminosäureester (W. Siegmund) 82, 409; Chinon + Diamidodiphenylmethan 410; Ch. + o-Diamidostilben 411; Ch. + p-amidobenzoesaures Methyl 412; Ester der Ch.-di-p-amidobenzoesäure 413.

C_6H_6O Phenol, Triphenylmethylchlorid u. Ph.e (E. von Meyer) 82, 524, 525.

$C_6H_8N_2$ Phenylhydrazin, Verhalten des Ph.s bei den Sulfitreaktionen (H. Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) 81, 1.

$C_6H_{12}O_2$ Capronsäure, α-Diphenyluramido-C. (E. von Meyer) 82, 529.

$C_6H_{13}Cl$ Dimethyl-n-propylchlormethan (E. Schreiner) 82, 292.
Methyldiäthylchlormethan (E. Schreiner) 82, 295.

— 6 III —

$C_6H_5O_2N$ Isatin, indigoider Farbstoff aus Isatin (H. Finger u. W. Zeh) 82, 57.

C_6H_6NClHg p-Aminophenylquecksilberchlorid, Darstellung von p-A. (F. Reitzenstein u. G. Stamm) 81, 156; Einwirkung von p-A. auf Dinitrophenylpyridinchlorid in der Wärme 157; in der Kälte 158.

— 6 IV —

$C_6H_3O_4N_2Cl$ Chlorbinitrobenzol, die Einwirkung von 1,2,4-Chl. auf Pyridinbasen (F. Reitzenstein u. G. Stamm) 81, 160; auf Phenanthrolin 162; auf γ-Dipyridyl 164; auf Chinazolin 166; Farbreaktion zwischen Aceton u. Chl. mittels verdünnter Natronlauge 169; Einwirk. von Chl. auf Acetonnatrium 169.

$C_6H_2O_6N_2Cl$ 3,5,6-Dinitrochlorbenzoesäure, Einwirkung von Pyridin auf 3,5,6-D. (Th. Zincke) 82, 17.

$C_6H_2O_4N_2Cl_2$ Dinitrodichlorbenzol, Einwirkung von Pyridin auf 1,3,4,6-D. (Th. Zincke u. G. Weispfenning) 82, 1.

$C_6H_7O_3NS$ Sulfanilsäure, Oxydation von S. (F. Reitzenstein) 82, 265.

$C_6H_8O_3NAs$ p-Aminophenylarsinsäure (Atoxyl), Oxydation von p-A. (F. Reitzenstein) 82, 267.

$C_6H_8O_3N_2S$ Phenylendiaminsulfonsäure, Oxydation von p-Ph. (F. Reitzenstein) 82, 264.

C_7-Gruppe.

C_7H_8 Toluol, über das Ditolylmethan aus Formaldehyd u. T. (O. Fischer u. H. Gross) 82, 231, 233; über Ditolyläthan u. Ditolyläthylen aus Paraldehyd u. T. (O. Fischer u. L. Castner) 280; Kondensation von Crotonaldehyd u. T. 286.

— 7 II —

C_7H_6O Benzaldehyd, Kondensation von B. mit Wasserstoffpersulfid (F. Höhn u. J. Bloch) 82, 486; Persulfid 512.

$C_7H_6O_2$ Benzoesäure, Äthylester der o-Diphenyluramido-B. (E. von Meyer) 82, 529; Amid der Diphenyl-B. 530.
Salicylaldehyd, Kondensation von S. mit Wasserstoffperoxyd (F. Höhn u. J. Bloch) 82, 495.

$C_7H_6O_3$ Oxybenzoesäure, über die Kondensation der p-O. mit Formaldehyd (F. Epstein) 81, 85. —

Furfuracrylsäure, über Darstellung der F. (Th. Posner) 82, 439.

$C_7H_6O_5$ Gallussäure, über die Einwirkung von Arsensäure auf G. (L. F. Iljin) 82, 451.

$C_7H_6S_2$ Phenylcarbithiosäure (Dithiobenzoesäure), über Ph. (F. Höhn u. J. Bloch) 82, 488 ff; Salze der Ph. 490; Methylester 493; Äthylester 494; o-Oxy-Ph. 496, 498; Salze der o-Oxy-Ph. 496; Methyl- u. Äthylester der o-Oxy-Ph. 499, 501; Disulfid der o-Oxy-Ph. 501; Acetylierung des Bisulfids 503; o-Methoxy-Ph. 505; Disulfid 507; Methyl- u. Äthylester 508.

$C_7H_8N_2$ Benzalhydrazin, zur Kenntnis der B.e (H. Franzen u. Th. Eichler) 82, 241; B. u. Phtalimid 244; B. u. Schwefelkohlenstoff 245; B. u. Benzoesäureäthylester 245; B. u. Benzoylchlorid 245; m-Nitrobenzal-B. 245; m-Oxybenzal-B. 246; p-Oxy-B. 247; m-Oxybenzal-B. 247; Thiosemicarbazid 248; p-Oxy-B. 248; Thiosemicarbazid 249; o-Amido-B. 249; m-Methoxy-B. 250; Thiosemicarbazid 250; p-Methoxy-B. 250.

$C_7H_{15}Cl$ Dimethylisobutylchlormethan (E. Schreiner) 82, 294.

Triäthylchlormethan (E. Schreiner) 82, 294.

$C_7H_{16}N_2$ Önanthylidenhydrazin (H. Franzen u. Th. Eichler) 82, 251.

— 7 III —

$C_7H_7O_4N_3$ Nitrobenzhydrazid, Einwirkung von Alkalien auf o-N. (Th. Curtius u. M. Melsbach) 81, 524; auf p-N. 525, 526. auf m-N. 527.

C_7H_7ClMg Benzylmagnesiumchlorid, Triphenylmethylchlorid u. B. (E. von Meyer) 82, 525.

$C_7H_8ON_2$ Benzhydrazid, Einwirkung von Alkalien auf B. (Th. Curtius u. H. Melsbach) 81, 504; Versuche mit o-, p- u. m-Nitro-B. 523; mit p-Brom-B. 531; mit m-Chlor-B. 535; mit o-Amido-B. 542; mit o-Oxy-B. 545; mit p-Methoxy-B. 548.

$C_7H_8O_2S$ Toluolsulfinsäure, über p-T. (A. Heiduschka) 81, 320; Verhalten der p-T. gegen primäre Amine 321; gegen Acetanilid 324; Triphenylchlorid u. p-T. (E. von Meyer) 82, 525.

C_8-Gruppe.

C_8H_{10} Äthylbenzol, über einige Derivate von Ä. (E. Schreiner) 81, 557; Chlor-Derivat 557; Nitro-Derivat 558; Jod-Derivat 559; Jodidchlorid 561.

— 8 II —

$C_8H_8O_2$ Anisaldehyd, Kondensation von A. mit Wasserstoffpersulfid (F. Höhn u. J. Bloch) 82, 504; Persulfide des A.s (G. Bugge u. Bloch) 516.

$C_8H_{18}O_2$ Oktoglykol, Darstell. von O. aus Isobutyraldehyd (K. Taipale) 82, 44.

— 8 III —

$C_8H_6O_2N_2$ Phtalhydrazid, Darstellung des Ph.s (H. Franzen u. Th. Eichler) 82, 244. —

Benzoylenharnstoff, eine neue Synthese von B. (H. Finger u. W. Zeh) 81, 466; γ-Methyl-B. (H. Finger) 472.

$C_8H_6O_3N_4$ Cyannitroformaldehydphenylhydrazon (W. Steinkopf) 81, 207.

$C_8H_7N_3Cl_6$ Trichloracetphenylamidin (W. Steinkopf) 81, 203.

$C_8H_9O_2N_3$ Hydroxamoxalphenylamidin, Darstell. von β-H. (W. Steinkopf) 81, 219; Platinchloriddoppelverbindung des β-H. 220; α-H. 225.

$C_8H_{10}ON_2$ Tolylhydrazid, Einwirkung von Alkalien auf p-T. (Th. Curtius u. H. Melsbach) 81, 539.

— 8 IV —

$C_8H_4O_3NK$ Phtalimidkalium, Triphenylmethylchlorid u. Pht. (E. von Meyer) 82, 523.

C_8H_8ONCl Chloracetanilid, Darstellung von Chl. (B. Holmberg u. B. Psilanderhielm) 82, 442; Chl. u. Ammoniumdithiocarbamat 443.

$C_8H_9O_2NHg$ p-Aminophenylquecksilberacetat, Einwirkung von p-A. auf Dinitrophenylpyridinchlorid in der Wärme (F. Reitzenstein u. G. Stamm) 81, 154; in der Kälte 155.

— 8 VI —

$C_8H_6ONCl_3BrP$ Phenylbromacetimidphosphorigsäuredichlorid (W. Steinkopf) 81, 249.

C_9-Gruppe.

C_9H_{12} Isopropylbenzol, über einige Derivate von I. (E. Schreiner) 81, 557; Jod-Derivat 562; Jodidchlorid 562; Jodoso-Derivat 563; Jodo-Derivat 563; Jodiniumjodid 564.

— 9 II —

C_9H_7N Chinolin, Triphenylmethylchlorid u. Ch. (E. von Meyer) 82, 523.

C_9H_8O Zimtaldehyd, Kondensation von Z. mit Wasserstoffpersulfid (F. Höhn u. J. Bloch) 82, 509; Persulfid 517.

$C_9H_8O_2$ Zimtsäure, Notizen zur Darstellung substituierter Z.n (Th. Posner) 82, 425; o-, m- u. p-Nitro-Z. 425; o-, m- u. p-Amino-Z. 425; Acetyl-o-amino-Z. 427; o-, m- u. p-Oxy-Z. 427; o-, m- u. p-Acetoxy-Z. 429; o-, m- u. p-Methoxy-Z. 429; 3,4-Dioxy-Z. 432; 3-Methoxy-4-oxy-Z. 434; α-Methyl-Z. 435; α-Äthyl-Z. 436; α-Phenyl-Z. 437; β-Methyl-Z. 437; β-Äthyl-Z. 438; β-Phenyl-Z. 439.

$C_9H_{15}N_3$ Cyanurtriäthyl (E. von Meyer) 82, 537.

— 9 III —

$C_9H_9O_3N$ Hippursäure, Versuch zur Darstellung des Lactons der H. E. Mohr) 82, 60; cyklisches Imid der H. 61.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_8O$ Naphtol, Einwirkung von Phenylhydrazin u. Bisulfit auf α-N. (H. Th. Bucherer u. E. Sonnenburg) 81, 3, 18.

$C_{10}H_9N$ Chinaldin, Kondensation des Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrids mit Ch. (C. Willgerodt u. F. Maffezzoli) 82, 230.

$C_{10}H_{10}O_6$ Bicyklo-(0,1,1)-butan-2,4-dicarbonsäure-1,3-diessigsäure (Tetracarbonsäure) (M. Guthzeit u. E. Hartmann) 81, 364, 366, 367, 379; Äthylester 367; Methylester 368.

$C_{10}H_8O_4S$ Naphtolsulfonsäure, Einwirkung von Phenylhydrazin u. Bisulfit auf 1,4-N. (H. Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg)

81, 4, 22; auf 2,1-N. 6, 28; auf 2,6-N. 7, 30; Kondensation von Hydrazin mit 1,4-N. in Gegenwart von Bisulfit 8, 35.

$C_{10}H_8O_7S_2$ Naphtoldisulfonsäure, Kondensation von 2,3,6-N. u. Phenylhydrazin durch Sulfitreaktion (H. Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) 81, 30; Kondensation eines Derivates der 2,3,6-N. mit Phenylhydrazin durch Sulfitreaktion 38.

$C_{10}H_{10}ON_2$ Benzylglyoxalidon, über zwei isomere B.e (H. Finger u. W. Zeh) 82, 50; normales B. 51; 1-Nitrophenyl-4-azo-B. 54; B.-Phenylharnstoff 54; B.-Phenylthioharnstoff 55; Dibenzoyl-B. 55; Benzimidyl-B. 55; Benzyliden-B. 56; Kondensationsprodukt mit Diacetyl 56; indigoider Farbstoff aus B. u. Isatin 57; isomeres B. 57; Acetyliso-B. 59.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ Cyananilid-o-carbonsäureäthylester, Darstellung von C. (H. Finger u. W. Zeh) 81, 469; Alkylierung des C.s (H. Finger) 470.

$C_{10}H_{11}O_3N$ Benzoylalanin, über das Lacton des racemischen B.s u. seine Verwendung zur Synthese bezoylierter Dipeptide (E. Mohr) 81, 473; Lacton des racemischen B.s 478; Anilid des B.s 483, 485, 492; Amid 485, 491; Äthylester 487, 489; Chlorid 487, 489; Glycin 492.

— 10 IV —

$C_{10}H_9O_3NS$ Naphtylaminsulfonsäure, Einwirkung von Phenylhydrazin u. Bisulfit auf 1,4-N. (H. Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) 81, 4, 19; auf 1,5-N. 5, 25; auf 1,6-N. 5, 26; auf 2,1-N. 6, 27; Einwirkung von Hydrazobenzol u. Bisulfit auf 1,4-N. u. ihren Schwefligsäureester 7, 31.

$C_{10}H_9O_4NS$ Aminonaphtolsulfonsäure, Kondensation von 1,2-Aminonaphtol-4-sulfonsäure u. Phenylhydrazin (H. Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) 81, 35.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{14}O_4$ 3,4,5-Trimethoxy-1-methylketon (F. Mauthner) 82, 277, 278; p-Nitrophenylhydrazon 279.

— 11 III —

$C_{11}H_{12}O_2N_2$ Carboxäthylphenylcarbodiimid (H. Finger) 81, 471; Chlorhydrat 472.

$C_{11}H_{13}O_3N$ Benzoyl-α-aminoisobuttersäure, über das Lacton der B. (E. Mohr) 81, 49; Darstellung der B. 56; Kupfersalz der B. 58; Lacton der B. 59; Amid der B. 61; cyklisches Imid der B. 62; Anilid der B. 64; Chlorid der B. 66, 68; Äthylester der B. 69; Methylester der B. 70; Kuppelung des Lactons der B. mit Glycocoll 71.

— 11 IV —

$C_{11}H_8O_4N_3Cl$ Dinitrophenylpyridinchlorid, Einwirkung von D. auf merkurierte Amine (F. Reitzenstein u. G. Stamm) 81, 150; auf p-Aminophenylquecksilberacetat in der Wärme 154; in der Kälte 155; auf p-Aminophenylquecksilberchlorid in der Wärme 157; Kondensation von 3-Quecksilberparatoluidin mit D. in Pyridinlösung 159.

$C_{11}H_9O_4N_4Cl$ Dinitroamidopyridiniumchlorid, 1,3,6,4-D. (Th. Zincke u. G. Weispfenning) 82, 15.

$C_{11}H_{13}O_2NS_2$ Xanthogenamid (B. Holmberg u. B. Psilanderhielm) 82, 449.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{10}$ Diphenyl, über einige Kohlenwasserstoffe der D.-Reihe (E. Schreiner) 81, 422; p,p'-Diäthyl-D. 422; p,p'-Diisopropyl-D. 423; p,p'-Ditertiärbutyl-D. 423.

$C_{12}H_{18}$ Dimethyl-n-propylphenylmethan (E. Schreiner) 82, 293. — Methyldiäthylphenylmethan (E. Schreiner) 82, 265.

— 12 II —

$C_{12}H_{10}N_2$ Azobenzol, Umsetzung von A. mit Sulfit (H. Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) 81, 8, 32, 33.

$C_{12}H_{12}N_2$ Hydrazobenzol, Einwirkung von H. u. Bisulfit auf 1,4-Naphtylaminsulfonsäure u. 1,4-Naphtolsulfonsäureschwefligsäureester (H. Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) 81, 7, 31.

$C_{12}H_{14}N_2$ Diamidodiphenylmethan, Oxydation von D. (F. Reitzenstein) 82, 269; Azoxyverbindung 269.

— 12 III —

$C_{12}H_7O_6N_3$ Betaïn der Dinitropyridiniumbenzoesäure (Th. Zincke) 82, 19; Einwirkung von Alkali auf das Betaïn 20; Einw. von Anilin, p-Toluidin, Methyl- u. Äthylalkohol auf das Betaïn 22.

— 12 IV —

$C_{12}H_{10}O_8N_2S_2$ Benzidinsulfondisulfonsäure, Azoxyverbindung der B. (F. Reitzenstein) 82, 262.

$C_{12}H_{12}O_6N_2S$ Benzidin-N-sulfonsäure, Darstellung der B. durch Sulfitreaktion (H. Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) 81, 32, 33.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{12}$ Diphenylmethan, Notiz über eine Bildungsweise von D. u. Homologen desselben (E. von Meyer) 82, 538; Di- u. Tetranitroderivat des D.s 539; p-Chlor-D. 539.

$C_{13}H_{20}$ Dimethylisobutylphenylmethan (E. Schreiner) 82, 294.

— 13 II —

$C_{13}H_{10}O$ Benzophenon, Oxim des B.s (E. von Meyer) 82, 539; p-Chlor-B. 539.

— 13 III —

$C_{13}H_{16}O_4N_2$ Benzoyl-α-aminoisobutyrylglycin, Darst. des B.s (E. Mohr) 81, 71. — Benzoylalanylalanin (E. Mohr) 81, 494.

— 13 IV —

$C_{13}H_{10}ONCl$ Diphenylcarbaminchlorid, über D. in seinen Wirkungen als Säurehalogenid (E. von Meyer) 82, 526; D. u. Pyridin 527; D. u. Alkohole 527; D. u. Aminoverbindungen 527; Cyanidderivat des D.s 530; Amidoxim 531; Thioamid 531.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}N_8Br_6$ Dibromanthracentetrabromid, über eine Reaktion zwischen organischen Magnesiumverbindungen u. D. (W. Naumoff) 82, 181.

$C_{14}H_{12}O_4$ Benzidindicarbonsäure, Oxydation von B. (F. Reitzenstein) 82, 263.

$C_{14}H_{12}N_2$ Benzalazin, Darstellung von p-Brom-B. (Th. Curtius u. H. Melsbach) 81, 532; m-Chlor-B. 536. — Darstellung von Benzalhydrazinen aus B.en (H. Franzen u. Th. Eichler) 82, 248 ff.

Diamidotolan, Oxydation von D. (F. Reitzenstein) 82, 267; Azoxyverbindung des D. 268.

$C_{14}H_{16}O_2$ Dianisidin, Oxydation von D. (F. Reitzenstein) 82, 263, 270.

$C_{14}H_{20}O$ p-Pseudocumylisobutylketon, Darstell. (C. Willgerodt u. Th. Scholtz) 81, 392; Phenylhydrazon 393.

— 14 III —

$C_{14}H_{10}O_5N_4$ Nitrobenzal-Nitrobenzhydrazid, Darstellung von o-N. (Th. Curtius u. H. Melsbach) 81, 524; p-N. 526; m-N. 528.

$C_{14}H_{12}ON_2$ Benzalbenzhydrazid, Darstellung des B.s aus Benzhydrazid (Th. Curtius u. H. Melsbach) 81, 504.

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ o-Oxybenzal-o-Oxybenzhydrazid (Th. Curtius u. H. Melsbach) 81, 545.

$C_{14}H_{14}ON_4$ o-Amidobenzal-o-Amidobenzhydrazid (Th. Curtius u. H. Melsbach) 81, 543.

$C_{14}H_{14}O_2S_2$ Dibenzaldisulfidhydrat (G. Bugge u. J. Bloch) 82, 512; Trisulfhydrat 515.

$C_{14}H_{18}O_4N_2$ Benzoyl-alanyl-α-aminoisobuttersäure (E. Mohr) 81, 497; Lacton der B. 499; Amid der B. 500.

— 14 IV —

$C_{14}H_{10}ON_2Cl$ Chlorbenzal-Chlorbenzhydrazid, Darstellung des m-Chl. (Th. Curtius u. H. Melsbach) 81, 536.

$C_{14}H_{10}ON_2Br_2$ Brombenzal-Bromhydrazid, Darstellung von p-Br. (Th. Curtius u. H. Melsbach) 81, 532.

$C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$ Diamidostilben-disulfonsäure, Oxydation von D. (F. Reitzenstein) 82, 267.

— 14 V —

$C_{14}H_{11}O_2NCl_2P$ Diphenylchloracetamidphosphorigsäuredichlorid (W. Steinkopf) 81, 251.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{16}$ Ditolylmethan, über das D. aus Formaldehyd u. Toluol (O. Fischer u. H. Gross) 82, 231; Dinitro-D. 235; Diamino-Produkt 236; Diacetylverbindung 237.

— 15 II —

$C_{15}H_{12}O_6$ 2,2′-Dioxydiphenylmethan-5,5′-dicarbonsäure (F. Epstein) 81, 89; Kupfersalz 91; Acetylderivat 91.

$C_{15}H_{14}O$ Diphenyläthylketon (C. Willgerodt u. Th. Scholtz) 81, 396; Oxim u. Phenylhydrazon 396, 397.

$C_{15}H_{20}O_{10}$ Glucosyringasäure, Synthese der Gl. (F. Mauthner) 82, 271; Methylester der Tetraacetyl-Gl. 273.

$C_{15}H_{22}O_8$ Dicarboxylglutaconsäureäthylester, zur Bildung neuer Cycloverbindungen aus D. (M. Guthzeit u. E. Hartmann) 81, 329; zur Darstellung des Natrium-D. 347; α-Chlor-D. 348; Reduktion des letzteren zu Dicarboxylglutarsäureäthylester 349; zur Darst. des α-Brom-D. 350; Reduktion des letzteren 351; Einwirkung von Jod auf Natrium-D. 352; Darstellung des 86°-Esters 354, 355; Einwirkung von Natrium auf α-Brom-D. 355; Einwirkung von Schwefel auf das neutrale Kupfersalz des D. 356.

$C_{15}H_{24}O_8$ Dicarboxylglutarsäureäthylester, Darstellung des D. aus α-Chlordicarboxylglutaconsäureäthylester (M. Guthzeit u. E. Hartmann) 81, 349; aus α-Bromdicarboxylglutaconsäureäthylester 351.

— 15 III —

$C_{15}H_{10}O_6S$ Xanthendicarbondisulfonsäure (F. Epstein) 81, 92; Kupfersalz 93.

$C_{15}H_{12}O_2Br$ Cyanur-di-p-Oxyanilidbromür (E. von Meyer) 82, 535.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{16}$ Ditolyläthylen, über p-D. aus Paraldehyd u. Toluol (O. Fischer u. L. Castner) 82, 283; ω-Brom-p-D. 285; Reduktion des p-D. zu p-Ditolyläthan 286.

$C_{16}H_{18}$ Ditolyläthan, über D. aus Paraldehyd u. Toluol (O. Fischer u. L. Castner) 82, 280, 282.

— 16 II —

$C_{16}H_6O_5$ Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrid, Beiträge zur Kenntnis des A.s (C. Willgerodt u. F. Maffezzoli) 82, 205; Darstellung des A. 209; Kondensationsprodukt des A.s mit Chinaldin 230.

$C_{16}H_8O_6$ Anthrachinon-o-dicarbonsäure (C. Willgerodt u. F. Maffezzoli) 82. 208; Darstellung des Imids der A. 209; des Halbamides 211; der Amidosäure 211, 213, 214; Salze der A. 215; Acetylderivat der Amidosäure 216; Glycin der A. 217; Imidkalium der A. 218; Imidessigsäureäthylester der A. 218; Halbessigsäureamid der 2,3-A. 219; Versuche zur Darstellung des Glycins durch Oxydation des letzteren 219; Strukturnachweis der Amidosäure 221.

$C_{16}H_{11}N$ Naphtophenocarbazol (H. Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) Darstell. des α-N. 81, 19, 23, 29.

$C_{16}H_{12}O_2$ o-Dimethylanthrachinon, Darstellung des o-D.s (C. Willgerodt u. F. Maffezzoli) 82, 208.

$C_{16}H_{12}N_2$ Benzolazo-α-Naphtalin, Darstell. von B. durch Sulfitreaktion (H. Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) 81, 21, 22; Natriumsalz der Sulfonsäure des B. 21, 22, 27, 29, 30, 31.

$C_{16}H_{14}O_3$ o-Xylol-o-Benzoesäure, Darstell. der o-X. (C. Willgerodt u. F. Maffezzoli) 82, 207.

$C_{16}H_{16}O$ n-Propyl-m-diphenylketon, Darstell. (C. Willgerodt u. Th. Scholtz) 81, 398; Oxim u. Phenylhydrazon 398. — Isopropyl-m-diphenylketon 400; Oxim u. Phenylhydrazon 400.

— 16 III —

$C_{16}H_{15}O_3N$ Benzoylphenylalanin, über das Lacton des racemischen B.s (E. Mohr) 82, 322; Darstellung des Lactons der B. 323; Äthylester des B. 327; Amid 328; Anilid 329; Chlorid 330, 332.

$C_{16}H_{16}ON_2$ p-Tolylal-p-Tolylhydrazid (Th. Curtius u. H. Melsbach) 81, 540.

$C_{16}H_{16}O_3N_2$ Anisal Anissäurehydrazid (Th. Curtius u. H. Melsbach) 81, 548.

$C_{16}H_{18}O_4S_2$ Dianisaldisulfidhydrat (G. Bugge u. J. Bloch) 82, 516; Trisulfidhydrat 516.

— 16 IV —

$C_{16}H_{11}O_3NS$ Phenonaphtocarbazolsulfonsäure (H. Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) 81, 25, 27, 29, 30, 31.

$C_{16}H_{12}O_4N_2S$ Benzolazo-2-naphtol-4-sulfonsäure, Natriumsalz der B. (Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) 81, 37.

$C_{16}H_{13}O_4N_4Cl_2$ 1,3,4,6-Dinitrophenyldipyridiniumchlorid (Th. Zincke u. G. Weispfenning) 82, 7; Betain aus 1,3,4,6-D. 9; Einwirkung von Alkali auf letzteres 12; Einwirkung von Alkali auf 1,3,4,6-D. 13.

$C_{16}H_{14}O_7N_2S_2$ 1-Phenylhydrazido-2-naphtol-3,6-disulfonsäure, Dinatriumsalz der Ph. (Th. Bucherer u. E.F.Sonnenburg) 81, 39.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{18}O$ Isobutyl-m-diphenylylketon (C. Willgerodt u. Th. Scholtz) 81, 401; Oxim u. Phenylhydrazon 401, 402.

— 17 III —

$C_{17}H_{16}O_2Br$ Cyanur-Di-p-Anisididbromür (E. von Meyer) 82, 535.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{18}O_2S_2$ Dicinnaldisulfidhydrat (G. Bugge u. J. Bloch) 82, 517.

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ Benzoylphenylalanylglycin (E. Mohr) 82, 333, 334.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{15}Cl$ Triphenylmethylchlorid in seinen Wirkungen als Säurehalogenid (E. von Meyer) 82, 521, 522; Tr. u. Harnstoff 522; Tr. u. Phtalimidkalium 523; Tr. u. Pyrrol 523; Tr. u. Piperidin 523; Tr. u. Pyridin 523; Tr. u. Chinolin 523; Tr. u. Phenole 524; Tr. u. Mercaptane 524; Tr. u. p-Toluolsulfinsäure 525; Tr. u. Alkylmagnesiumhalogenide 525.

— 19 III —

$C_{19}H_{17}ON_3$ Diphenylcarbaminphenylhydrazin (E. von Meyer) 82, 527. Monoacetylderivat 528; Nitroso-Derivat 528; Azoderivat 528.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{16}N_2$ Naphtidin, Oxydation von N. (F. Reitzenstein) 82, 263.

$C_{20}H_{26}O_{12}$ Bicyklo-(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-diessigsäure (Tetradicarbonsäure) (M. Guthzeit u. C Hartmann) 81, 360; Veresterung 363; Verseifung 366; Tetrabromester 374; Reduktion des letzteren 374; Tetrachlorester 375; Reduktion dess. 376; isomerer Tetrachlorester 376; Reduktion dess. 377; isomere Tetraesterdicarbonsäure 379.

$C_{20}H_{30}O_2$ Sapinsäure, Darstellung der S. aus dem Terpentin von Pinus silvestris (St. Leskiewicz) 81, 412; aus Kolophonium 413, 414.

Sylvinsäure, Darstellung der l.-S. aus der reinen Sapinsäure sowie aus Kolophonium von Pinus silvestris (St. Leskiewicz) 81, 415, 417; Molekulargewichtsbestimmung 416. —

Kolophonsäure, Darstellung der l-K. aus der Sapinsäure u. Kolophonien (St. Leskiewicz) 81, 418; aus der l-Sylvinsäure 420.

— 20 IV —

$C_{20}H_{14}O_6N_2S$ 1-Oxy-2-phenylhydrazidoanthrachinon-3-sulfonsäure (Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) 81, 47.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{15}N_3$ Cyanurtriphenyl (Kyaphenin) (E. von Meyer) 82, 536.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{16}O_4N_4S$ 1,4-Dibenzolazo-2-naphtol-6-sulfonsäure, Natriumsalz der 1,4-D. (Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) 81, 42.

$C_{22}H_{20}O_3N_4S$ 1,2-Diphenyldihydrazidonaphtalin-4-sulfonsäure, Natriumsalz der 1,2-D. (Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) **81**, 36.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{23}N_3$ Tetramethylchrysanilin, über T. (O. Fischer u. Edg. Schmidt) **82**, 288; Salze 290.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{21}N_3$ Cyanur-p-Tritolyl (Kyatolin) (E. von Meyer) **82**, 536.

$C_{24}H_{34}O_{12}$ Bicyklo-(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-diessigsäureäthylester (M. Guthzeit u. E. Hartmann) **81**, 363; isomerer Ester 377; Einwirkung von Natriumäthylat auf letzteren 378; Verseifung des isomeren Esters 379; Molekulargewicht des festen Esters 380.

— 24 III —

$C_{24}H_{23}O_3N_3$ Cyanur-Trianisyl (E. von Meyer) **82**, 537.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{34}O_{16}$ Bicyklo-(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureester-1,3-dimalonsemiestersäure (Hexaesterdicarbonsäure. (Schmelzp. 193°) (M. Guthzeit u. E. Hartmann) **81**, 358; Veresterung 360; Verseifung 362, 366.

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{27}N_3$ Cyanur-o-Trixylyl (Kyanxylin) (E. von Meyer) **82**, 537; m-Verbindung 537.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{14}O_2$ Anthrachinonfluorescein (C. Willgerodt u. Maffezzoli) **82**, 223; Salze des A.s 225; Diacetyl-A. 226; Dibrom-A. 227; Tetrabrom-A. 228.

— 28 IV —

$C_{28}H_{26}O_6N_6S_2$ Triphenyltrihydrazidonaphtalin-6-N-disulfonsäure, Dinatriumsalz der Tr. (Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) **81**, 41; Mononatriumsalz 41.

C_{29}-Gruppe.

$C_{29}H_{28}O_6N_6S_2$ 1,2,4²-Diphenyl-o-tolyltrihydrazidonaphtalin-6,N-disulfonsäure, Dinatriumsalz einer 1,2,4²-D. (Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg) **81**, 45.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{42}O_{16}$ Bicyklo(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureester-1,2-dimalonsäureester (86°-Ester) (M. Guthzeit u. E. Hartmann) **81**, 352; Darstellung 354, 355, 356; Reduktionsversuch des 86°-Esters 357; Verseifung des 86°-Esters 358, 364; Alkylierung 368; Verseifung des letzteren 371; Einwirkung von Halogenen auf den 86°-Ester 372; Dibromderivat 373.

C_{33}-Gruppe.

$C_{33}H_{21}N_3$ Cyanur-α-Trinaphtyl (Kyanaphtin) (E. von Meyer) **82**, 337.

UNIV. OF MICH.
JAN 18 1911

Geschlossen am 17. December 1910.

1910. No. 24.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 82.

ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1910.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) complet. Jahrgang 24 ℳ.*